

PATRÍCIA RAQUEL DA SILVA SOTTORIVA

DEGRADAÇÃO DE CORANTES REATIVOS UTILIZANDO-SE PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Dissertação apresentada como requisito parcial
à obtenção do grau de Mestre em Química,
Programa de Pós-Graduação em Química, Setor
de Ciências Exatas, Universidade Federal do
Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Patricio Peralta-Zamora

CURITIBA

2002

TERMO DE APROVAÇÃO

DEGRADAÇÃO DE CORANTES REATIVOS UTILIZANDO-SE PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

por

PATRÍCIA RAQUEL DA SILVA SOTTORIVA

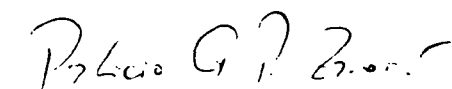
Dissertação aprovada como requisito

parcial para obtenção do grau de

Mestre no Programa de Pós-Graduação em Química,

pela Comissão Examinadora composta por:

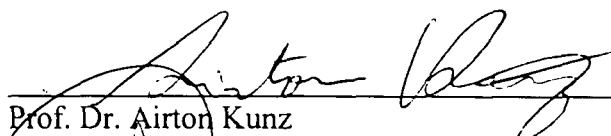
Orientador:



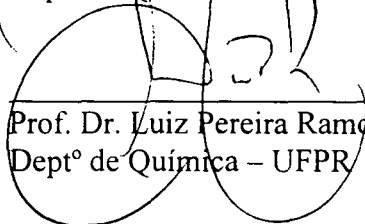
Prof. Dr. Patricio Guillermo Peralta Zamora
Deptº de Química – UFPR



Prof. Dr. Ayrton Figueiredo Martins
Deptº de Química - UFSM



Prof. Dr. Ayrton Kunz
Deptº de Química – UFPR



Prof. Dr. Luiz Pereira Ramos
Deptº de Química – UFPR

Curitiba, 19 de abril de 2002.

Dedico este trabalho a Deus, aos meus pais, meus filhos Éverton Maurício, Eudis Murilo, Ellen Mayara e minha grande amiga Suzete Borin, pelo amor, carinho, confiança e incentivo para concretização deste sonho.

AGRADECIMENTOS

- Agradeço primeiramente à Deus pelo dom da vida, pelo amor incondicional, sendo presença viva nos momentos de maiores dificuldades. A Nossa Senhora pelas intercessões e proteção aos meus filhos e a todos os meus familiares.
- Ao meu amigo, mestre e orientador Prof. Dr. Patricio Peralta-Zamora (querido Pato), pelas conversas, ensinamentos, incentivos e paciência em me transmitir segurança, paixão pelo nosso trabalho, mas acima de tudo pelo ser humano maravilhoso que sempre foi. Muito obrigado Pato por me ajudar a escrever estas páginas no livro da vida.
- Ao nosso querido prof. Dr. Ailton Kunz (Skin), pelos altos papos sobre trabalho, vida e também pelos momentos de descontração junto ao grupo no “Bassê”.

Ao pessoal do LabQAM:

- Professores Marco T. Grassi, e Aldo J. Zarbin,
- Aos colegas e amigos: Cristiane (Cris), Alcely, Andréa, Danielle, Eryza, Ermison, Marcela, Mariane, Vanessa, Tatiane, Fernando, Elisonete
- Ao grupo da fotoquímica, minha 2ª família: Barreto, Elias, Lídia, Kelly, Carla, Leopoldo (Léo), Elaine, Josmaria (Jô), Alessandro, Fábio Beleze, Sérgio, Livia, Silvana,
- Aos eternos amigos: Carlos Gouvêa, Giuliano Clososki (Bêbe), Roberto Bertholdo (Robert), Betânia, Kátia, Jeane, Giovana, Paula, Danyella, Malú, Juciane, Rogério (Tico), César, Carlinhos, Edson, Jefferson (Jéfinho), Celso, Zé, Davi, Alcindo, Rogério Milani, Ângelo pela prazerosa convivência, amizade, respeito e cooperação durante quase dois anos e meio.

De modo especial:

- Ao Giuliano e o Roberto pela atenção, paciência, incentivo, ensinamentos e amizade durante a preparação para o ingresso no mestrado.
- Ao meu inseparável amigo-irmão Barreto, pelas discussões, brincadeiras, desabafos, cooperação e disponibilidade de trabalho nos finais de semana e altas madrugadas com direito “à pizza acompanhada com *E.coli*”.

- Ao Elias pelo carinho e incomparável auxílio durante a realização dos experimentos “coitado do gambá”.
- Ao prof. Dr. Nelson Duràn (UNICAMP), pelas análises de carbono orgânico total.
- Ao laboratório de Sorologia do Hospital de Clínicas pelo preparo das culturas liofilizadas da bactéria *Escherichia coli*.
- À todos os professores do DQ-UFPR pelo apoio e amizade com que me receberam no departamento.
- Ao corpo técnico/administrativo do DQ-UFPR pelo suporte técnico; ao pessoal da oficina da UFPR e oficina de vidraria pela dedicação e atenção na resolução dos problemas técnicos.
- Aos colegas de Pós-Graduação e professores dos demais laboratórios de pesquisa pelo empréstimo de material e agradável convivência.
- A CAPES, pela bolsa concedida durante a realização deste trabalho de dissertação.
- A todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para minha formação.
- Aos amigos de Nova Londrina e Itaúna do Sul, em especial ao Francisco de Paula Costa (Chico), Zé Carlos, Raimunda (Rai), Sandrinha, Orlando, Paquinha, Suzete Borin, Herculano, Shirley, Elvirinha, Marenilda, Leda, Roberto, Vera Aranha, Oscar, Vitória, Elaine, Edna, Dejacir, Claudinei e Fátima Sottoriva.
- Ao meu pai *Manoel Delmiro Ferreira* que com certeza está junto a Deus me protegendo e feliz por mais esta vitória. Ao meu pai biológico *José Henrique de Souza*. Ao *Israel Alves de Farias* pelo carinho dedicado a mim e a minha mãe. A minha mãe *Maria Conceição da Silva*, exemplo de determinação e coragem, sempre me incentivou para que eu nunca desistisse dos meus sonhos. Ao *Eudis Ronny Sottoriva*, pelo carinho e atenção que dedicou aos nossos filhos.
- Aos meus filhos muito amados *Éverton Maurício Sottoriva*, *Eudis Murilo Sottoriva* e *Ellen Mayara Sottoriva*, que souberam compreender minha ausência e foram fonte de energia nos momentos mais difíceis.

SUMÁRIO

TERMO DE APROVAÇÃO	II
DEDICATÓRIA	III
AGRADECIMENTOS	IV
LISTA DE FIGURAS.....	VIII
LISTA DE TABELAS	XV
LISTA DE ABREVIATURAS	XVII
RESUMO	XVIII
ABSTRACT	XX
I. INTRODUÇÃO.....	1
II. EVIDÊNCIAS DE INTERESSE	3
II.1. INDÚSTRIA TÊXTIL	3
II.2. QUESTÕES AMBIENTAIS RELACIONADAS À INDÚSTRIA TÊXTIL.....	4
II.3. CORANTES EMPREGADOS NA INDÚSTRIA TÊXTIL.....	7
II.4. TOXICIDADE DOS CORANTES TÊXTEIS	15
II.5. EFLUENTE TÊXTIL	18
III. TRATAMENTO DE EFLUENTES.....	19
III.1. PROCESSOS CONVENCIONAIS.....	19
III.1.1. PROCESSOS FÍSICOS	20
III.1.2. PROCESSOS BIOLÓGICOS	21
III.1.3. PROCESSOS QUÍMICOS	23
III.2. FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA	24
III.2.1 SISTEMA UV/TiO ₂	26

III.3. FOTOCATÁLISE HOMOGÊNEA	27
III.3.1. SISTEMA UV/H ₂ O ₂	27
III.3.2. SISTEMA FENTON.....	28
III.3.3. SISTEMA FOTO-FENTON	28
IV. DESCRIÇÃO E OBJETIVOS DO PLANO DE PESQUISA.....	30
IV.1. OBJETIVOS GERAIS	30
IV.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	30
V. PARTE EXPERIMENTAL.....	31
V.1. REAGENTES.....	31
V.2. METODOLOGIA	32
V.2.1. TRATAMENTO FOTOQUÍMICO.....	32
V.2.2. CONTROLE ANALÍTICO	36
V.2.2.1. ESPECTROFOTOMETRIA UV-VIS	36
V.2.2.2. CARBONO ORGÂNICO TOTAL	36
V.2.2.3. DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO	36
V.2.2.4. PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO RESIDUAL	37
V.2.2.5. TOXICIDADE AGUDA.....	37
V.2.2.6. DETERMINAÇÃO DE Fe ^{+N}	37
V.2.2.7. DETERMINAÇÃO DE CLORETOS.....	38
VI. RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
VI.1. FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA	39
VI.1.1. SISTEMA UV/TiO ₂	39
VI.2. FOTOCATÁLISE HOMOGÊNEA	46
VI.2.1. SISTEMA UV/H ₂ O ₂	46
VI.2.1.1. REATOR ATIVADO POR MICROONDAS.....	46
VI.2.1.2. REATOR DE BATELADA COM SISTEMA DE IRRADIAÇÃO INTERNA.....	54

VI.2.1.3. REATOR DE BATELADA COM RECIRCULAÇÃO E SISTEMA DE IRRADIAÇÃO INTERNA	59
VI.2.2. SISTEMA FENTON	65
VI.2.3. SISTEMA FOTO-FENTON	69
VI.2.3.1. REATOR DE BATELADA COM SISTEMA DE IRRADIAÇÃO EXTERNA	69
VI.2.3.2. REATOR DE BATELADA COM SISTEMA DE IRRADIAÇÃO INTERNA.....	72
VI.2.3.3. REATOR DE BATELADA COM RECIRCULAÇÃO E SISTEMA DE IRRADIAÇÃO INTERNA	77
VII.1. EFLUENTE TÊXTIL	85
VII.1.1. EFLUENTE TRATADO <i>VIA</i> PROCESSOS BIOLÓGICOS E FÍSICO-QUÍMICOS.....	86
VII.1.1.1. SISTEMA UV/H ₂ O ₂	87
VII.1.1.1.1. REATOR ATIVADO POR MICROONDAS	87
VII.1.1.1.2. REATOR DE BATELADA COM SISTEMA DE IRRADIAÇÃO INTERNA	89
VII.1.1.2. SISTEMA FOTO-FENTON	90
VII.1.1.2.1. REATOR DE BATELADA COM SISTEMA DE IRRADIAÇÃO EXTERNA	90
VII.1.1.2.2. REATOR DE BATELADA COM SISTEMA DE IRRADIAÇÃO INTERNA	92
VII.1.1.3. SISTEMA FENTON	94
VII.1.2. EFLUENTE TÊXTIL BRUTO.....	95
VII.1.2.1. SISTEMA UV/H ₂ O ₂	96
VII.1.2.1.1. REATOR ATIVADO POR MICROONDAS.....	96
VII.1.2.1.2. REATOR DE BATELADA COM SISTEMA DE IRRADIAÇÃO INTERNA	98
VII.1.2.2. SISTEMA FOTO-FENTON	99
VII.1.2.2.1. REATOR DE BATELADA COM SISTEMA DE IRRADIAÇÃO EXTERNA.....	99
VII.1.2.2.2. REATOR DE BATELADA COM SISTEMA DE IRRADIAÇÃO INTERNA	101
VIII. CONCLUSÃO	106
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	108

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. ESTRUTURA QUÍMICA E DENOMINAÇÃO DE ALGUNS CORANTES TÊXTEIS.....	12
FIGURA 2. ESTRUTURA QUÍMICA DOS PRINCIPAIS GRUPOS PRESENTES EM FIBRAS TÊXTEIS NATURAIS E SINTÉTICAS ¹⁸	13
FIGURA 3. INTERAÇÕES INTERMOLECULAR, IÔNICA E COVALENTE ENTRE CORANTE E FIBRA TÊXTIL	15
FIGURA 4. REPRESENTAÇÃO DO SISTEMA DE TRATAMENTO DO PROCESSO DE LODO ATIVADO	22
FIGURA 5. PROCESSO DE FOTOEXCITAÇÃO EM SEMICONDUTOR.....	26
FIGURA 6. ESTRUTURA CRISTALINA DO ÓXIDO DE TITÂNIO.....	26
FIGURA 7. ESTRUTURA QUÍMICA DOS CORANTES PRETO REATIVO 5 (A); AZUL QR-19 (B); AMARELO REATIVO 2 (C) E LARANJA REATIVO 16 (D)	31
FIGURA 8. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DOS REATORES FOTOQUÍMICOS	34
FIGURA 9. REATORES FOTOQUÍMICOS EM FUNCIONAMENTO.....	35
FIGURA 10. CINÉTICA DE DESCOLORAÇÃO DO AZUL QR-19 UTILIZANDO-SE TiO_2 LIVRE	41
FIGURA 11. MONITORAMENTO ESPECTROFOTOMÉTRICO DO PROCESSO DE ADSORÇÃO E DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA	43
FIGURA 12. CINÉTICA DE DESCOLORAÇÃO, MONITORAMENTO DE CARBONO ORGÂNICO TOTAL E TOXICIDADE AGUDA.....	43

FIGURA 13. MONITORAMENTO ESPECTROFOTOMÉTRICO (A) CINÉTICA DE DESCOLORAÇÃO, MONITORAMENTO DE CARBONO ORGÂNICO TOTAL E TOXICIDADE AGUDA (B).....	44
FIGURA 14. ESTUDO DE DEGRADAÇÃO FOTOQUÍMICA DO AZUL QR-19 UTILIZANDO-SE TiO_2SI	46
FIGURA 15. EFEITO DOS SISTEMAS DE TRATAMENTO NA DESCOLORAÇÃO (%) DOS CORANTES EM ESTUDO	48
FIGURA 16. EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE H_2O_2 NA DESCOLORAÇÃO FOTOQUÍMICA DOS CORANTES AZUL QR 19 (A) E PRETO REATIVO 5 (B).....	49
FIGURA 17. EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE H_2O_2 NA MINERALIZAÇÃO DO CORANTE PRETO REATIVO 5 NOS TEMPOS DE MÁXIMA DESCOLORAÇÃO	50
FIGURA 18. MONITORAMENTO ESPECTROFOTOMÉTRICO DO PROCESSO DE DEGRADAÇÃO FOTOQUÍMICA.....	51
FIGURA 19. ESTUDO CINÉTICO DO PROCESSO DE DESCOLORAÇÃO	52
FIGURA 20. ESTUDO CINÉTICO NO PROCESSO DE MINERALIZAÇÃO FOTOQUÍMICA.....	53
FIGURA 21. EVOLUÇÃO DA TOXICIDADE AGUDA DURANTE O TRATAMENTO FOTOQUÍMICO.....	53
FIGURA 22. EVOLUÇÃO NO TEOR DE PERÓXIDO RESIDUAL DURANTE O TRATAMENTO FOTOQUÍMICO	54
FIGURA 23. MONITORAMENTO ESPECTROFOTOMÉTRICO DO PROCESSO DE DEGRADAÇÃO.....	56
FIGURA 24. ESTUDO CINÉTICO DO PROCESSO DE DESCOLORAÇÃO	57

FIGURA 25. ESTUDO CINÉTICO DO PROCESSO DE MINERALIZAÇÃO FOTOQUÍMICA VIA SISTEMA FIA-CONDUTOMÉTRICO	57
FIGURA 26. ESTUDO CINÉTICO DO PROCESSO DE MINERALIZAÇÃO FOTOQUÍMICA VIA SHIMADZU TOC 5000A	58
FIGURA 27. EVOLUÇÃO DA TOXICIDADE AGUDA DURANTE O TRATAMENTO FOTOQUÍMICO.....	58
FIGURA 28. EVOLUÇÃO NO TEOR DE PERÓXIDO RESIDUAL DURANTE O TRATAMENTO FOTOQUÍMICO	59
FIGURA 29. INTERPRETAÇÃO GEOMÉTRICA DO TEMPO GASTO PARA A SE OBTER 50% DE DESCOLORAÇÃO DO AZUL QR 19 EM FUNÇÃO DA VAZÃO E CONCENTRAÇÃO DE H_2O_2	61
FIGURA 30. ESTUDO CINÉTICO DO PROCESSO DE MINERALIZAÇÃO DO CORANTE AZUL QR19 PARA O PLANEJAMENTO FATORIAL 2^2	61
FIGURA 31. MONITORAMENTO ESPECTROFOTOMÉTRICO DO PROCESSO DE DEGRADAÇÃO FOTOQUÍMICA.....	62
FIGURA 32. CINÉTICA DE DESCOLORAÇÃO E MONITORAMENTO NO TEOR DE PERÓXIDO RESIDUAL, CARBONO ORGÂNICO TOTAL E TOXICIDADE AGUDA DO CORANTE PRETO REATIVO 5	64
FIGURA 33. CINÉTICA DE DESCOLORAÇÃO E MONITORAMENTO NO TEOR DE PERÓXIDO RESIDUAL, CARBONO ORGÂNICO TOTAL E TOXICIDADE AGUDA DA MISTURA DE CORANTES: AZUL QR 19, PRETO REATIVO 5, LARANJA REATIVO 16 E AMARELO REATIVO 2	64
FIGURA 34. CINÉTICA DE DESCOLORAÇÃO E MONITORAMENTO NO TEOR DE PERÓXIDO RESIDUAL, CARBONO ORGÂNICO TOTAL E TOXICIDADE AGUDA DO CORANTE AZUL QR 19.....	65

FIGURA 35. INTERPRETAÇÃO GEOMÉTRICA DA DESCOLORAÇÃO DO CORANTE AZUL QR 19 EM FUNÇÃO DO PH E DA CONCENTRAÇÃO DE H_2O_2	67
FIGURA 36. MONITORAMENTO ESPECTROFOTOMÉTRICO DO PROCESSO DE DEGRADAÇÃO DO CORANTE AZUL QR19 NO SISTEMA FENTON OXIGENADO (A) E SEM OXIGENAÇÃO (B)	68
FIGURA 37. ESTUDO CINÉTICO DO PROCESSO DE DESCOLORAÇÃO DO CORANTE AZUL QR19 NO SISTEMA FENTON	68
FIGURA 38. ESTUDO CINÉTICO DO PROCESSO DE MINERALIZAÇÃO DO CORANTE AZUL QR19 NO SISTEMA FENTON	69
FIGURA 39. MONITORAMENTO ESPECTROFOTOMÉTRICO DO PROCESSO DE DEGRADAÇÃO DO CORANTE AZUL QR-19 NO SISTEMA FOTO-FENTON ASSISTIDO POR RADIAÇÃO VIS (A) E UV (B).....	70
FIGURA 40. ESTUDO CINÉTICO DO PROCESSO DE MINERALIZAÇÃO DO CORANTE AZUL QR-19 NO SISTEMA FOTO-FENTON ASSISTIDO POR RADIAÇÃO UV E VIS	71
FIGURA 41. EVOLUÇÃO DO TEOR DE PERÓXIDO RESIDUAL DURANTE O TRATAMENTO FOTO-FENTON.....	71
FIGURA 42. MONITORAMENTO ESPECTROFOTOMÉTRICO DO PROCESSO DE DEGRADAÇÃO DO CORANTE AZUL QR 19 NO SISTEMA FENTON (A) E FOTO-FENTON (B) COM 300 MG.L^{-1} DE H_2O_2	72
FIGURA 43. MONITORAMENTO ESPECTROFOTOMÉTRICO DO PROCESSO DE DEGRADAÇÃO DO CORANTE AZUL QR 19 NO SISTEMA FOTO-FENTON ASSISTIDO POR RADIAÇÃO UV (A) E VIS (B).....	73

FIGURA 44. ESTUDO CINÉTICO DO PROCESSO DE MINERALIZAÇÃO DO CORANTE AZUL QR 19 DURANTE O TRATAMENTO FOTO-FENTON ASSITIDO POR RADIAÇÃO UV E VIS.....	74
FIGURA 45. EVOLUÇÃO NO TEOR DE PERÓXIDO RESIDUAL E ESTUDO CINÉTICO DA DESCOLORAÇÃO DURANTE O TRATAMENTO FOTO-FENTON (UV E VIS)	74
FIGURA 46. ESTUDO CINÉTICO NO PROCESSO DE MINERALIZAÇÃO DA MISTURA DE CORANTES: AZUL QR19, PRETO REATIVO 5, LARANJA REATIVO 16 E AMARELO REATIVO 2 NO SISTEMA FOTO-FENTON ASSITIDO POR RADIAÇÃO UV E VIS COM ADIÇÕES ÚNICA E SUCESSIVAS DE H ₂ O ₂	75
FIGURA 47. CINÉTICA DE DESCOLORAÇÃO, MONITORAMENTO NO TEOR DE PERÓXIDO RESIDUAL, CARBONO ORGÂNICO TOTAL E TOXICIDADE AGUDA DA MISTURA DE CORANTES NO REATOR DE IRRADIAÇÃO INTERNA PARA O SISTEMA FOTO-FENTON (UV E VIS)	76
FIGURA 48. MONITORAMENTO ESPECTROFOTOMÉTRICO DO PROCESSO DE DEGRADAÇÃO DA MISTURA DE CORANTES NO SISTEMA FENTON E FOTO- FENTON ASSITIDO POR RADIAÇÃO INTERNA UV (A) E VIS (B)	77
FIGURA 49. CINÉTICA DE DESCOLORAÇÃO, MONITORAMENTO NO TEOR DE PERÓXIDO RESIDUAL, CARBONO ORGÂNICO TOTAL E TOXICIDADE AGUDA DA MISTURA DE CORANTES NO REATOR DE RECIRCULAÇÃO PARA O SISTEMA FOTO-FENTON (UV E VIS)	79
FIGURA 50. DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO Fe^{+2} E Fe^{+3} NA DEGRADAÇÃO DA MISTURA DE CORANTES NO REATOR DE RECIRCULAÇÃO PARA O SISTEMA FOTO-FENTON.....	80
FIGURA 51. SINAL ESPECTROFOTOMÉTRICO DE Fe^{+3} EM SOLUÇÃO	81
FIGURA 52. ESPECTRO UV-VIS DO EFLUENTE TÊXTIL BRUTO E TRATADO	86

FIGURA 53. EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE H_2O_2 NA DEGRADAÇÃO DO EFLUENTE TRATADO	88
FIGURA 54. INTERPRETAÇÃO GEOMÉTRICA DA DEGRADAÇÃO DO EFLUENTE TÊXTIL TRATADO EM FUNÇÃO DO PH E DA CONCENTRAÇÃO DE H_2O_2	89
FIGURA 55. CINÉTICA DE DESCOLORAÇÃO, MONITORAMENTO NO TEOR DE PERÓXIDO RESIDUAL, DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO E TOXICIDADE AGUDA DO EFLUENTE TÊXTIL TRATADO UTILIZANDO-SE PROCESSO UV/ H_2O_2 NO REATOR DE IRRADIAÇÃO INTERNA	90
FIGURA 56. INTERPRETAÇÃO GEOMÉTRICA DA % DESCOLORAÇÃO DO EFLUENTE TÊXTIL TRATADO EM FUNÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE H_2O_2 E Fe^{+2} NO SISTEMA FOTO-FENTON COM IRRADIAÇÃO EXTERNA	91
FIGURA 57. CINÉTICA DE DESCOLORAÇÃO, MONITORAMENTO NO TEOR DE PERÓXIDO RESIDUAL, DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO E TOXICIDADE AGUDA DO EFLUENTE TÊXTIL TRATADO NO SISTEMA FOTO-FENTON ASSITIDO POR RADIAÇÃO UV (A) E VIS (B) NO REATOR DE IRRADIAÇÃO INTERNA.....	93
FIGURA 58. MONITORAMENTO ESPECTROFOTOMÉTRICO COM O-FENANTROLINA PARA DETERMINAR A CONCENTRAÇÃO DE Fe^{+2} E Fe^{+3} NO SISTEMA FOTO-FENTON NO REATOR DE IRRADIAÇÃO INTERNA.....	94
FIGURA 59. MONITORAMENTO ESPECTROFOTOMÉTRICO DE DEGRADAÇÃO DO EFLUENTE TRATADO (A), DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO E CONCENTRAÇÃO DE Fe^{+2} (B) NO SISTEMA FENTON.....	95
FIGURA 60. DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE H_2O_2 NA DEGRADAÇÃO DO EFLUENTE BRUTO PARA O SISTEMA UV/ H_2O_2 NO REATOR ATIVADO POR MICROONDAS.....	96

FIGURA 61. INTERPRETAÇÃO GEOMÉTRICA DA % DESCOLORAÇÃO DO EFLUENTE BRUTO EM FUNÇÃO DO PH E DA CONCENTRAÇÃO DE H_2O_2 NO REATOR ATIVADO POR MICROONDAS	97
FIGURA 62. CINÉTICA DE DESCOLORAÇÃO, MONITORAMENTO NO TEOR DE PERÓXIDO RESIDUAL, CARBONO ORGÂNICO TOTAL E TOXICIDADE AGUDA DO EFLUENTE TÊXTIL BRUTO PARA O SISTEMA UV/ H_2O_2 NO REATOR DE IRRADIAÇÃO INTERNA.....	98
FIGURA 63. INTERPRETAÇÃO GEOMÉTRICA DA % DESCOLORAÇÃO DO EFLUENTE BRUTO EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE Fe^{+2} E H_2O_2 NO SISTEMA FOTO-FENTON ASSISTIDO POR IRRADIAÇÃO EXTERNA.....	100
FIGURA 64. MONITORAMENTO ESPECTROFOTOMÉTRICO DO PROCESSO DE DEGRADAÇÃO DO EFLUENTE BRUTO NO SISTEMA FOTO-FENTON ASSISTIDO POR RADIAÇÃO UV (A) E VIS (B) NO REATOR DE IRRADIAÇÃO INTERNA...	101
FIGURA 65. CINÉTICA DE DESCOLORAÇÃO, MONITORAMENTO NO TEOR DE PERÓXIDO RESIDUAL, DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO E TOXICIDADE AGUDA DO EFLUENTE TÊXTIL BRUTO NO SISTEMA FOTO-FENTON ASSISTIDO POR IRRADIAÇÃO INTERNA UV (A) E VIS (B).....	102
FIGURA 66. MONITORAMENTO ESPECTROFOTOMÉTRICO COM O-FENANTROLINA PARA DETERMINAR A CONCENTRAÇÃO DE Fe^{+2} E Fe^{+3} NO SISTEMA FOTO-FENTON.....	103

LISTA DE TABELAS

TABELA 1. CARGA TÍPICA DAS ÁGUAS RESIDUAIS DAS INDÚSTRIAS TÊXTEIS ⁹	4
TABELA 2. PERDAS MÍNIMAS DE CORANTES DURANTE O TINGIMENTO ¹¹	5
TABELA 3. PRINCIPAIS PARÂMETROS DE CONTAMINAÇÃO NAS ETAPAS DE BENEFICIAMENTO DE TECIDOS. ⁵	7
TABELA 4. PRINCIPAIS PROCESSOS ENVOLVENDO MEMBRANAS E A FORÇA MOTRIZ NECESSÁRIA À SEPARAÇÃO ³⁰	21
TABELA 5. PLANEJAMENTO FATORIAL 2 ³ PARA OTIMIZAÇÃO DO SISTEMA FOTOQUÍMICO COM TIO ₂ LIVRE.	40
TABELA 6. PLANEJAMENTO FATORIAL 2 ² PARA OTIMIZAÇÃO DO SISTEMA UV/H ₂ O ₂ .	47
TABELA 7. PLANEJAMENTO FATORIAL 2 ² (COM PONTO CENTRAL) DE OTIMIZAÇÃO DO SISTEMA FENTON PARA O CORANTE AZUL QR 19.	66
TABELA 8. DEMONSTRATIVO DOS ESTUDOS CINÉTICOS DE DESCOLORAÇÃO E MINERALIZAÇÃO DOS PROCESSOS FOTOQUÍMICOS: HETEROGÊNEOS E HOMOGÊNEOS EMPREGADOS NA DEGRADAÇÃO DO CORANTE AZUL QR 19 E DA MISTURA DE CORANTES CONTENDO AZUL QR19, PRETO REATIVO 5, LARANJA REATIVO 16, AMARELO REATIVO 2.	84
TABELA 9. CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE BRUTO E TRATADO VIA PROCESSOS BIOLÓGICOS (LODO ATIVADO) E FÍSICO-QUÍMICO DE UMA INDÚSTRIA TÊXTIL DE SANTA CATARINA.	85

TABELA 10. PLANEJAMENTO FATORIAL 2^3 PARA OTIMIZAÇÃO DO SISTEMA FOTO-FENTON NA DEGRADAÇÃO DO EFLUENTE TÊXTIL BRUTO NO REATOR DE IRRADIAÇÃO EXTERNA	100
--	-----

TABELA 11. DEMONSTRATIVO DOS ESTUDOS CINÉTICOS DE DESCOLORAÇÃO E MINERALIZAÇÃO DOS PROCESSOS FOTOQUÍMICOS HOMOGÊNEOS (UV/H ₂ O ₂ , FENTON E FOTO-FENTON) EMPREGADOS NA DEGRADAÇÃO DOS EFLUENTES TÊXTEIS TRATADO E BRUTO	105
---	-----

LISTA DE ABREVIATURAS

ppm.	.partes por milhão (mg.L^{-1})
POA's..	Processos Oxidativos Avançados
cm.	centímetro
μm .	.micrometro
mL..	mililitro
L..	litro
DQO..	Demanda Química de Oxigênio
DBO..	Demanda Bioquímica de Oxigênio
h ν ..	quantum de energia luminosa
kg..	quilograma
min..	minuto
s..	segundo
nm..	nanômetro
ev..	elétron-volt
V..	Volt
HO $^{\cdot-}$	íon hidroxila
HO $^{\cdot}$..	Radical hidroxila
UV..	Ultravioleta
VIS..	Visível
e $^{\cdot-}$	elétron fotogerado
h $^{\cdot+}$	lacuna fotogerada
BV..	Banda de valência
BC..	Banda de condução
TOC..	Carbono Orgânico Total
O $_2$..	Oxigênio molecular
$^1\text{O}_2$..	Oxigênio singlete
O $_2^{\cdot-}$..	íon-radical superóxido
R $^{\cdot}$..	Radical orgânico
HO $_2^{\cdot}$..	Radical hidroperoxila
W..	Watts
FIA..	Análise por injeção em fluxo

RESUMO

A indústria têxtil apresenta um elevado potencial poluente, principalmente devido à geração de grandes volumes de efluentes, contendo corantes não fixados durante o processo de tingimento de fibras. O problema torna-se ainda mais crítico, em função da relativamente baixa eficiência dos processos usualmente utilizados na sua remediação. Em geral, os corantes utilizados pela indústria têxtil apresentam baixa toxicidade. No entanto, a descarga diária destes resíduos pode provocar sérios problemas de contaminação nos corpos receptores, em função da forte coloração e da formação de espécies reconhecidamente tóxicas durante os processos naturais de degradação.

Em função de toda esta problemática, grandes esforços estão sendo realizados para o estabelecimento de processos de remediação mais eficientes.

Neste trabalho realizaram-se estudos para avaliar o potencial de alguns processos oxidativos avançados (POAs) em degradar e mineralizar corantes empregados nas indústrias têxteis (corantes reativos). Posteriormente, os mesmos processos foram aplicados no tratamento dos efluentes têxteis sem tratamento prévio e em efluentes têxteis tratados por processos biológicos e físico-químicos convencionais.

Por se tratar de um processo oxidativo pioneiro, portanto bastante referenciado na literatura especializada, o sistema TiO_2/UV foi avaliado preliminarmente. Posteriormente, os sistemas $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$, Fenton e foto-Fenton (utilizando radiação UV e VIS) foram também avaliados, levando-se em consideração o seu potencial de degradação frente a corantes reativos e efluentes têxteis reais.

Assim, o trabalho envolveu sistemas homogêneos e heterogêneos, diversos tipos de reatores e substratos de interesse. Em todos os casos foram avaliados tempo máximo para completa descoloração e as suas respectivas mineralizações. Em nenhum caso houve necessidade de se estender o processo além de 120 min de tratamento. A toxicidade aguda foi avaliada em todas as cinéticas de degradação e não houve aumento da mesma tendendo todas a zero no final do processo.

Dentre os resultados obtidos, o processo oxidativo UV/H₂O₂ merece especial destaque, principalmente, quando associado a um reator de elevado rendimento fotônico. Nestas condições, mineralizações elevadas foram observadas (> 95%) em tempos de reação muito rápidas (minutos), tanto para os substratos modelos (corantes reativos) quanto para os efluentes reais.

O processo oxidativo foto-Fenton também merece destaque, pela simplicidade operacional, podendo ser associado à radiação visível, sem perda significativa da eficiência.

Dentre os reatores utilizados, o de batelada com recirculação e sistema de irradiação interna apresentou resultados bastante promissores, tanto associado ao sistema UV/H₂O₂ quanto ao sistema foto-Fenton.

Em função dos resultados obtidos, é possível observar que os processos oxidativos avançados aqui estudados apresentam um elevado potencial de aplicabilidade para o tratamento de resíduos provenientes da indústria têxtil.

ABSTRACT

The textile industry has a high pollutant potential, mainly due to the generation of a great volume of residues containing dyes that are not fixed in the dying process. The problem is additionally increased in view of the relatively low efficiency of the process usually used in the remediation routines. In general, the textile dyes show low acute toxicity. However, the periodic discharge of these residues provokes a serious contamination of the receiving waters, on account of the high coloration and subsequent formation of very toxic species. In view of these problems, a great effort has been dedicated to the development of more efficient remediation processes.

In this work, the potentiality of some oxidative advanced processes was evaluated toward the degradation and mineralization of dyes frequently used by the textile industry (reactive dyes). Afterwards, the processes were applied in untreated and conventionally treated effluents from the textile industry.

The heterogeneous photocatalysis can be considered a pioneering oxidative advanced process and a great number of publications in the specialized literature. For this reason, the TiO_2 -UV system was preliminary studied. Subsequently, the UV/ H_2O_2 , Fenton and photo-Fenton systems were evaluated, taking into account their capacity to degrade reactive dyes and textile effluents.

Thus, the work involved homogeneous and heterogeneous systems, and diverse types of photochemical reactors and substrates. In all cases, the maximal time to complete decolorization and mineralization was evaluated.

To induce almost complete decolorization and mineralization, reaction times lower than 120 min were always required. It is important to observe that in the H_2O_2 -assisted processes the hydrogen peroxide was totally consumed in times that would

suggest the end of the reaction. The acute toxicity was evaluated in all kinetic studies showing a low initial value, followed by a continuous decrease towards values near to zero at the end of the processes.

Among other results, the high degradation efficiency of the UV/H₂O₂ system was remarkable, mainly when applied in reactors with high photonic efficiency. In these conditions, mineralizations higher than 95% were observed for reactive dyes and real effluents in very short reaction times.

The results obtained by application of the photo-Fenton process were also remarkable, essentially due to its operational simplicity and its high efficiency even when assisted by visible radiation.

Excellent results were observed for both UV/H₂O₂ and photo-Fenton processes when the residues were recirculated in the classical batch reactor.

In view of all results commented above it is possible to conclude that the advanced oxidative processes studied in this work show a high potentiality for the treatment of liquid residues from the textile industry.

I. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, a preocupação pela conservação do meio ambiente tem-se tornado massiva, principalmente porque o caráter vulnerável do planeta tem ficado cada vez mais evidente. Embora exista uma preocupação universal por se evitar episódios de contaminação ambiental, estes eventos prejudiciais continuam acontecendo. Em função deste fato, os países mais desenvolvidos têm imposto restrições cada vez maiores ao uso de substâncias não-biodegradáveis. Porém, as questões ambientais não são tratadas com a mesma seriedade em todo lugar, principalmente devido aos diferentes graus de entendimento que as pessoas têm sobre o assunto.¹

A água é o elemento fundamental da vida. Seus múltiplos usos são indispensáveis a um largo espectro das atividades humanas, dentre as quais se destacam o abastecimento público e industrial, a irrigação agrícola, a produção de energia elétrica e as atividades de lazer e recreação, bem como a preservação da vida aquática. A sociedade industrializada assumiu que os ecossistemas naturais apresentam uma alta capacidade para a assimilação dos despejos industriais e domésticos por ela produzidos. No entanto, este conceito é pragmático, assentado em bases puramente técnicas e altamente questionáveis, uma vez que concede características ilimitadas ao processo de restauração da biodiversidade dos ecossistemas. Por isso, a presença de agentes químicos nos vários ecossistemas pode representar um sério risco aos seres vivos, praticamente não existindo o denominado "risco zero", quando ocorre exposição a estas substâncias.² Em função deste quadro, algumas medidas devem ser tomadas para que haja "crescimento sem degradação". É necessário introduzir alguns princípios básicos que mostrem

que é possível conciliar as atividades industriais com qualidade, competitividade e conservação do meio ambiente.

Dentro deste contexto, um conjunto de boas intenções foi evidenciado a partir do início desta década, após a Conferência das Nações Unidas sobre Meio Ambiente e Desenvolvimento (CNUMAD-92). Uma nova postura foi criada, baseando-se na idéia de que o meio ambiente e o desenvolvimento precisam ser tratados em conjunto. Com isto, o assunto deixou de ser uma questão apenas governamental e industrial,³ passando a ser discutida em todas as instâncias da sociedade. Atualmente, por exemplo, percebe-se uma maciça adesão da população aos programas de coleta seletiva de lixo e reciclagem. Além de entender que trata-se de uma forma de preservar os recursos naturais renováveis e não renováveis, a sociedade parece ter compreendido que trata-se de uma questão de sobrevivência para nós e principalmente para as gerações futuras.

Como dados comparativos podemos observar que quase toda a água do planeta (97,3%) está nos oceanos (águas salgadas), 2,07% constituem as geleiras e calotas polares (água doce em estado sólido), restando, portanto, somente a parcela de 0,63% de água doce em estado líquido, a qual não pode ser totalmente aproveitada por questão de inviabilidade técnica, econômica e financeira. Deve-se, portanto, dar maior prioridade, à preservação, ao controle e à utilização racional das águas doces superficiais.

A diminuição da disponibilidade, aliada à degradação da qualidade da água, decorrente da urbanização acelerada e de processos industriais e agrícolas, são os fatores determinantes para a promoção do gerenciamento integrado e harmônico dos recursos hídricos, base sustentável do país.⁴

Dentro do contexto da atividade industrial, é possível também perceber uma significativa mudança de atitude em relação às questões ambientais. Existe, atualmente, grande preocupação com o meio ambiente por parte dos empresários, procurando adequar-se à legislação ambiental, evitando os desastres ecológicos que possam denegrir a imagem da empresa. A procura pela qualidade e a existência de um mercado cada vez mais competitivo são, sem dúvida, fatores que têm servido de agentes catalisadores para importantes mudanças no meio industrial.

II. EVIDÊNCIAS DE INTERESSE

II.1. INDÚSTRIA TÊXTIL

A indústria têxtil desempenha papel importantíssimo no aspecto sócio-econômico de um país, absorvendo expressiva quantidade de mão de obra e gerando divisas. No Brasil, há cerca de 5000 indústrias têxteis. Destas, 11% correspondem a empresas de grande porte, 21% a indústrias de pequeno e médio porte e 68% a micro-empresas. Na economia brasileira, a indústria têxtil está entre os 24 setores mais importantes da atividade industrial, no 5º lugar em empregos diretos e no 6º em faturamento.⁵

Os processos têxteis caracterizam-se por um elevado consumo de água e, conseqüentemente, pela geração de elevados volumes de efluentes líquidos, regularmente com elevada DQO e expressiva coloração devido a presença de corantes, intermediários e outras substâncias químicas auxiliares.⁶ Em virtude deste elevado potencial poluidor, uma atuação responsável por parte das indústrias é absolutamente essencial.

II.2. QUESTÕES AMBIENTAIS RELACIONADAS À INDÚSTRIA TÊXTIL

A contaminação causada pela indústria têxtil não se restringe apenas aos efluentes líquidos, abrangendo campos distintos como: emissões gasosas, resíduos sólidos, odores e ruídos. A contaminação por emissões gasosas, odores e ruídos tem sido significativamente minimizada pela instalação de sistemas atenuadores em chaminés. Porém, a contaminação por resíduos líquidos, sendo a mais agressiva, necessita de atenção imediata.⁷

É importante salientar que, na década de 1980, era comum se deparar com relações “litro de efluente/Kg de produto” elevadíssimas (da ordem de 400), com picos inaceitáveis por volta de 700 L.Kg⁻¹ nas malharias colombianas.⁵ Com a forte motivação de reduzir custos, atualmente as unidades fabris, ou mesmo de tecidos planos, registram uma relação entre 50 e 60 L.kg⁻¹. Mesmo os grandes geradores trabalham com fatores inferiores a 100 L.kg⁻¹.

A grande preocupação com relação aos efluentes têxteis está associada à ampla utilização de corantes sintéticos da família dos azo-corantes, os quais possuem caráter carcinogênico e mutagênico, além de elevada resistência à degradação natural.⁸ A composição aproximada de um efluente têxtil típico é apresentada na Tabela 1.

TABELA 1. CARGA TÍPICA DAS ÁGUAS RESIDUAIS DAS INDÚSTRIAS TÊXTEIS⁹

<i>Tipo de produto</i>	<i>% sobre o total</i>
Agentes de engomagem	57
Umectantes e detergentes	18
Auxiliares de tingimento	7
Ácidos orgânicos	7
Preparação da fiação	5
Redutores	3
Corantes/ branqueadores ópticos	1
Outros	1

Em função da complexidade apresentada por estes efluentes, os gestores das políticas públicas de controle ambiental perceberam que um sistema baseado apenas na fiscalização do atendimento a padrões legais de emissão não é suficiente para garantir a conservação dos recursos naturais. Para tanto, estão sendo implantados incentivos econômicos para aqueles que menos contribuem para a degradação do Meio Ambiente. É a implantação dos princípios chamados “usuário-pagador” e “poluidor-pagador”. A Lei Federal nº 9433/97, que instituiu a Política Nacional de Recursos Hídricos, estabelece que serão cobrados o uso da água e o lançamento de efluentes líquidos em corpos d’água em todo o país. O mesmo foi estabelecido no Estado de São Paulo, através da Lei Estadual nº 7663/91.¹⁰ Portanto, é crescente a preocupação das indústrias têxteis com o grande volume de água que empregam, principalmente nos processos de beneficiamento, onde cerca de 90% dos produtos químicos utilizados são removidos após cumprir o papel requerido. As perdas vêm dos banhos não completamente esgotados e dos corantes não fixados na fibra, por motivo da lavagem e rinsagem após o tingimento.¹¹ A Tabela 2 apresenta alguns valores das perdas mínimas observadas antes das operações de rinsagem. Em geral, as perdas reais são superiores às apresentadas nesta tabela.

TABELA 2. PERDAS MÍNIMAS DE CORANTES DURANTE O TINGIMENTO¹¹

<i>Corantes</i>	<i>Perdas (parte não fixada)</i>
Ao enxofre (algodão)	20%
Diretos (algodão)	15 a 20 %
Azóicos – naftóis (algodão)	< 5 %
Reativos (algodão)	20 a 25 %
Dispersos (plastossolúveis) / poliester	< 5 %
Pigmentados (todas as fibras)	1 %
Metálicos (lãs e poliamidas)	< 5 %
Básicos (acrílico)	2 a 3 %
Ácidos (lãs e poliamidas)	< 5 %

Desta forma, o elevado potencial poluidor da indústria têxtil está representado pelo grande volume de resíduos líquidos produzidos e pela alta concentração de espécies químicas residuais.¹²

No 59º Congresso da ACIT (Association des Chimistes de l'Industrie Textile), realizado em Lyon (França, 1992), a preocupação com a água apareceu em todos os debates, tornando evidente a necessidade de desenvolver tratamentos mais eficientes para os efluentes, bem como a utilização de volumes cada vez menores de água, ou mesmo a reutilização desta nos processos de beneficiamento dos seus produtos. Este fato demonstra que, de alguma forma, todos estão envolvidos na gestão e gerenciamento da água, dentro de sua globalidade, tanto do ponto de vista qualitativo quanto quantitativo. Neste sentido é importante salientar que a economia de água representa também economia com o seu bombeamento e armazenamento, economizando proporcionalmente energia.¹³

Dentro do variado conjunto de parâmetros físico-químicos que caracterizam os resíduos originados na indústria têxtil, especial destaque deve ser dado à elevada demanda química de oxigênio (DQO), cor e detergentes. Todos estes indicadores são considerados de elevado potencial poluente, podendo constituir séria agressão ao meio ambiente.

Os principais parâmetros de contaminação que surgem nas diversas operações de uma planta de beneficiamento de tecidos de algodão são apresentados na Tabela 3.

Segundo pesquisa de Schönberger na Alemanha, as águas residuais das indústrias têxteis apresentam, em média, uma DQO de aproximadamente 1700 mg.L⁻¹. Isto representa três vezes mais do que águas residuais comuns.¹

A cor, por outro lado, além de acarretar uma poluição estética e dificultar ou encarecer o processo de captação e abastecimento público, pode causar sérias modificações nas atividades fotossintetizantes da biota aquática ao qual será inserido. No Brasil, não há padrão para emissão de cor; entretanto, a resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA-20) fixa um padrão de qualidade que deve ser respeitado, isto é, não pode ser atribuída cor ao corpo receptor.⁷

Via de regra, o grande problema da indústria têxtil reside na elevada concentração de matéria orgânica solúvel, que pode, indiretamente, ser quantificada pela demanda bioquímica de oxigênio (DBO). Como relação comparativa, enquanto a DBO dos efluentes domésticos oscila entre 200 e 300 mg.L⁻¹, algumas acabadoras algodoeiras produzem resíduos com valores da DBO entre 750 e 3000 mg.L⁻¹.

TABELA 3. PRINCIPAIS PARÂMETROS DE CONTAMINAÇÃO NAS ETAPAS DE BENEFICIAMENTO DE TECIDOS.⁵

<i>Operação</i>	<i>Contaminante</i>
Engomagem	DBO/DQO
Preparação (purga, alveamento)	DBO/DQO
Tingimento	DBO/DQO/Toxicidade
Estamparia	DBO/DQO/ Solventes/SST
Acabamento	DBO/DQO

NOTA: DQO: Demanda Química de oxigênio; DBO: Demanda Bioquímica de Oxigênio; SST: Sólidos Suspensos Totais.

II.3. CORANTES EMPREGADOS NA INDÚSTRIA TÊXTEL

Não há dúvidas que a cor exerce grande influência na vida cotidiana. A seleção de determinadas cores para decorar escritórios e oficinas é obviamente dirigida ao bem-estar dos empregados, pois a cor empregada de forma correta pode

proporcionar prazer no trabalho, afetar o estado de espírito e, conseqüentemente, a produtividade.

A tintura de tecidos começou há milhares de anos. Até a metade do século XIX, todos os corantes eram derivados de folhas, ramos, raízes, frutos e flores de várias plantas e de substâncias extraídas de animais.¹⁴ Caçadores do período glacial já pintavam as paredes das cavernas reservadas ao culto com fuligem, bastões de carvão e ocre, criando obras que resistiram milênios.

Em sentido amplo, corante é todo composto orgânico que, por ter a capacidade de absorver seletivamente a luz, adquire a intensa coloração que confere aos corpos aos quais adere.¹⁵

Podem-se utilizar duas formas diferentes para colorir um objeto: cobrindo-o com uma determinada substância colorida, ou fazer que este objeto seja atacado por um composto, de modo a alterar sua coloração superficial. Deste modo podemos diferenciar pigmentos dos corantes solúveis. Os pigmentos são pequenos corpúsculos de corantes insolúveis que, se misturados com aglutinantes (como verniz ou laca), produzem tinta para coberturas. Por apresentarem pouca biodisponibilidade, estes pigmentos caracterizam-se por uma baixa toxicidade. No caso dos corantes solúveis, as soluções penetram, reagindo com o material a ser tingido (principalmente têxteis). Devido a sua alta solubilidade, este tipo de corante é altamente biodisponível, o que pode ser associado com sua elevada toxicidade.

Atualmente, os corantes se dividem em dois grandes grupos: naturais (de origem vegetal ou animal), e os corantes artificiais ou sintéticos. Ambos podem ser classificados em função de dois critérios: pela aplicação ou utilização e pela estrutura química.^{15,16}

a. Pela aplicação ou utilização

Utilizando como critério a aplicação, as principais classes de corantes, representando 85% da produção dos Estados Unidos, são listados a seguir:

- **Corantes ácidos** para tingir nylon, seda, couro e lã; correspondem a um grupo de corantes aniônicos portadores de um a três grupos sulfônicos.
- **Corantes básicos** para tingir papel e fibras acrílicas; são corantes catiônicos, alguns demonstram atividades biológicas e são utilizados na medicina como anti-sépticos.
- **Corantes diretos** para tingir algodão, papel e celulose; a grande vantagem dessa classe de corantes é o alto grau de exaustão durante a aplicação e conseqüente diminuição do conteúdo do corante nas águas de rejeito.
- **Corantes dispersos** para tingir fibras de acetato, poliéster e nylon; constituem uma classe de corantes insolúveis em água aplicados em suspensão sobre as fibras de celulose e fibras hidrofóbicas (partículas entre 1 a 4 micras).
- **Corantes reativos** para tingir algodão, lã e celulose; contém um grupo eletrofílico (reativo), capaz de formar ligação covalente com grupos hidroxila das fibras celulósicas e com grupos amino das poliamidas.
- **Corantes a tina** para fibras celulósicas; são corantes praticamente insolúveis em água; porém, durante o processo de tintura, são reduzidos com ditionito em solução alcalina, transformando-se em composto solúvel (forma leuco). Posteriormente, a subsequente oxidação pelo ar, peróxido de hidrogênio, etc., regenera a forma original do corante sobre a fibra.
- **Corantes sulfurosos** para tingir fibras celulósicas; são corantes altamente insolúveis em água, aplicados após redução com sulfeto de sódio. Numericamente,

representam uma pequena classe de corantes que, apesar de apresentarem resíduos altamente tóxicos, representam uma classe importante na economia por apresentarem baixo preço e boas propriedades de fixação.^{14,17}

b. Pela estrutura química.

Utilizando como critério a estrutura química, os corantes podem ser subdivididos em:

- | | | |
|------------------|-------------------|------------------|
| • Nitroso; | • Hidroxicetona; | • Triarilmetano; |
| • Nitro; | • Antraquinona; | • Xanteno; |
| • Azo; | • Indigóides; | • Acridino; |
| • Azóico; | • Ftalocianina; | • Quinolina; |
| • Estilbeno; | • Bases naturais; | • Metina; |
| • Difenilmetano; | • Bases oxidantes | • Tiazol; |
| • Enxofre; | • Azina; | • Indamina; |
| • Lactona; | • Oxazina; | • Indofenol; |
| • Aminocetona; | • Tiazina; | |

Estruturalmente, um dos únicos aspectos comuns a praticamente todos os corantes é a presença de um ou mais anéis benzênicos; por isso, estes compostos são também chamados de benzenóides. O primeiro corante sintético, roxo Mauvein, foi desenvolvido em 1856 na Inglaterra por William Henry Perkin, marcando o início da "Era dos Corantes Sintéticos" e das indústrias de corantes e pigmentos. Os corantes Azo foram sintetizados pela primeira vez em 1862, enquanto que o primeiro corante direto, o Vermelho Congo, em 1884. Os corantes azóicos surgiram em 1911 e a produção dos corantes dispersos e os corantes sintetizados a partir da ftalocianina, em 1923. Os primeiros corantes sintéticos eram derivados do trifenilmetano, que em geral era obtido a partir da anilina ou da toluidina. Logo após,

vários químicos começaram a trabalhar com derivados da antraquinona para a preparação de corantes. Hoje, este é o segundo maior grupo de corantes utilizados.

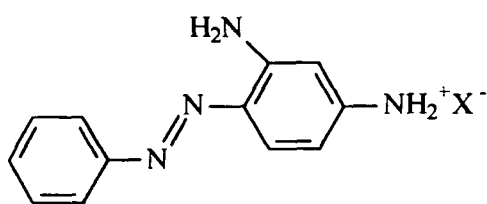
Em 1901, Bohn produziu um substituto para o índigo, a partir da 2-aminoantraquinona. A BASF, empresa onde Bohn trabalhava, logo começou uma longa série de corantes análogos, e muitos são vendidos até hoje. Em torno da mesma época, o químico alemão Adolph von Baeyer descobriu que o aquecimento do anidrido ftálico com resorcinol (1,3-di-hidroxibenzeno) em solução aquosa produzia um novo composto, capaz de tornar a solução muito fluorescente; por isso, foi chamado fluoresceína. Até hoje este composto é empregado nas placas de sinalização em rodovias brasileiras.

Vários derivados da fluoresceína são hoje utilizados como corantes, tal como eosina (tetrabromofluoresceína), que é largamente empregada como corante vermelho em cosméticos, tintas e papéis. Seu análogo eritrosina (tetraiodofluoresceína) é usado como corante vermelho em alimentos.¹⁸

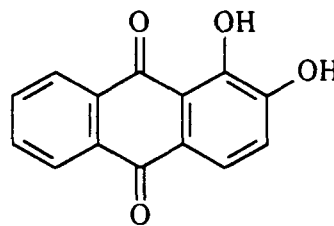
Atualmente, a indústria americana produz mais de 2000 corantes quimicamente diferentes, a maior parte em quantidades menores que 25000 Kg/ano. Essas quantidades, relativamente pequenas, necessitam de 8 a 10 etapas de fabricação para serem transformados em produto final e são comercializados nas formas de pós, grânulos, líquidos, pastas e tortas.¹⁹

Na Figura 1 são apresentadas algumas formas estruturais presentes nos corantes utilizados pela indústria têxtil:

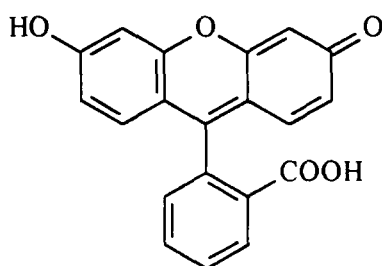
FIGURA 1. ESTRUTURA QUÍMICA E DENOMINAÇÃO DE ALGUNS CORANTES TÊXTEIS



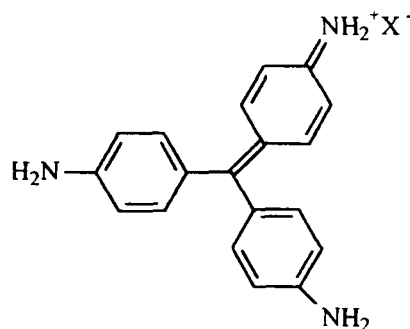
crisoidina (azobenzeno)



alizarina (antraquinona)



fluoresceína (xanteno)



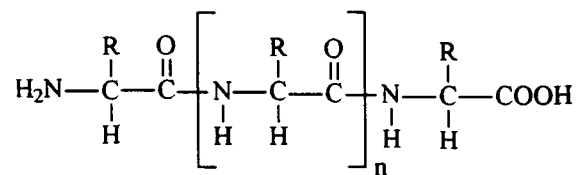
pararosanolina (trifenilmetano)

Da mesma forma que os corantes se dividem em dois grandes grupos, as fibras têxteis também se dividem em naturais e sintéticas. As fibras naturais mais utilizadas são baseadas em celulose e proteínas, presentes na lã, seda, algodão e linho. As fibras sintéticas são comercializadas como poliamida, poliéster e acrílico, cuja estrutura química principal é mostrada na Figura 2.

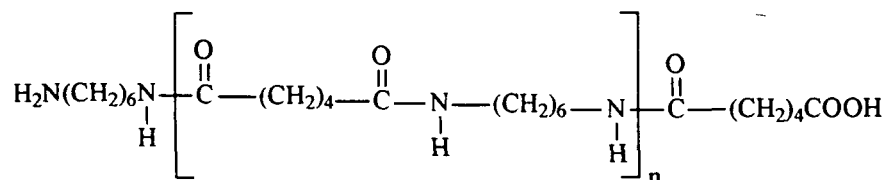
Os corantes podem se fixar nas fibras através de ligações iônicas ou covalentes, e ainda por meio de pontes de hidrogênio e forças de van der Waals.

As interações iônicas ocorrem no caso de corantes aniônicos (ácidos) ou catiônicos (básicos); estes grupos interagem com os grupos de polaridade oposta presente nas fibras. Algumas vezes é necessária a adição de sais metálicos (mordante) ao tecido; os metais complexam com os grupos polares das fibras, resultando em sítios mais polarizados, aptos a uma interação mais forte com as moléculas do corante.

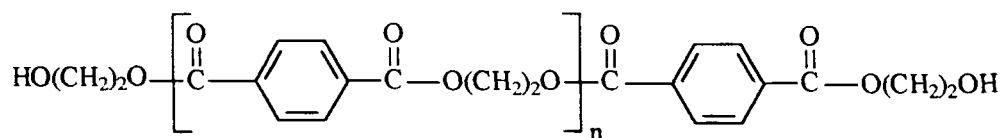
FIGURA 2. ESTRUTURA QUÍMICA DOS PRINCIPAIS GRUPOS PRESENTES EM FIBRAS TÊXTEIS NATURAIS E SINTÉTICAS¹⁸



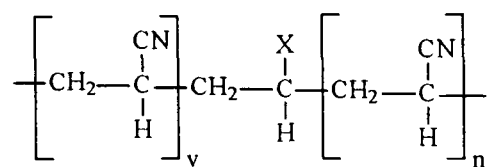
proteína (lã, seda, couro)



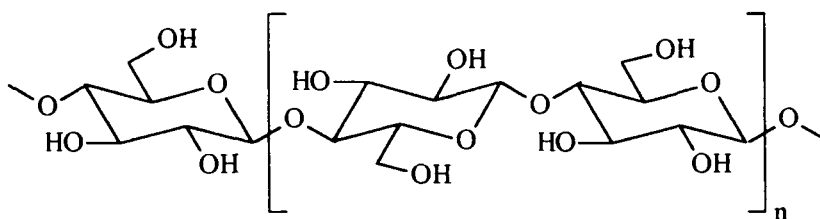
poliamida (nylon 6,6)



poliéster (polietilenotereftalato, PET)



acrílicos



celulose (algodão, linho, viscose)

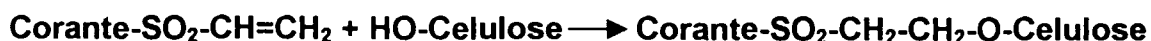
Outra forma presente nas ligações fibra-corante são as interações intermoleculares; tanto as fibras como os corantes possuem grupos altamente polares, com átomos de O, N ou S. Grupos -OH são capazes de fazer ligações

hidrogênio, a mais forte interação intermolecular. Os grupos fenólicos, nos corantes, tem dupla função: atuam como auxocromos e fornecem sítios para ligações hidrogênio.

As interações de van der Waals são baseados na interação proveniente da aproximação máxima entre orbitais π do corante e da molécula da fibra, de tal modo que as moléculas do corante são "ancoradas" firmemente sobre a fibra por um processo de afinidade, sem formar uma ligação propriamente dita. Esta atração é especialmente efetiva quando a molécula do corante é linear/longa e/ou achatada e pode assim se aproximar o máximo possível da molécula da fibra.

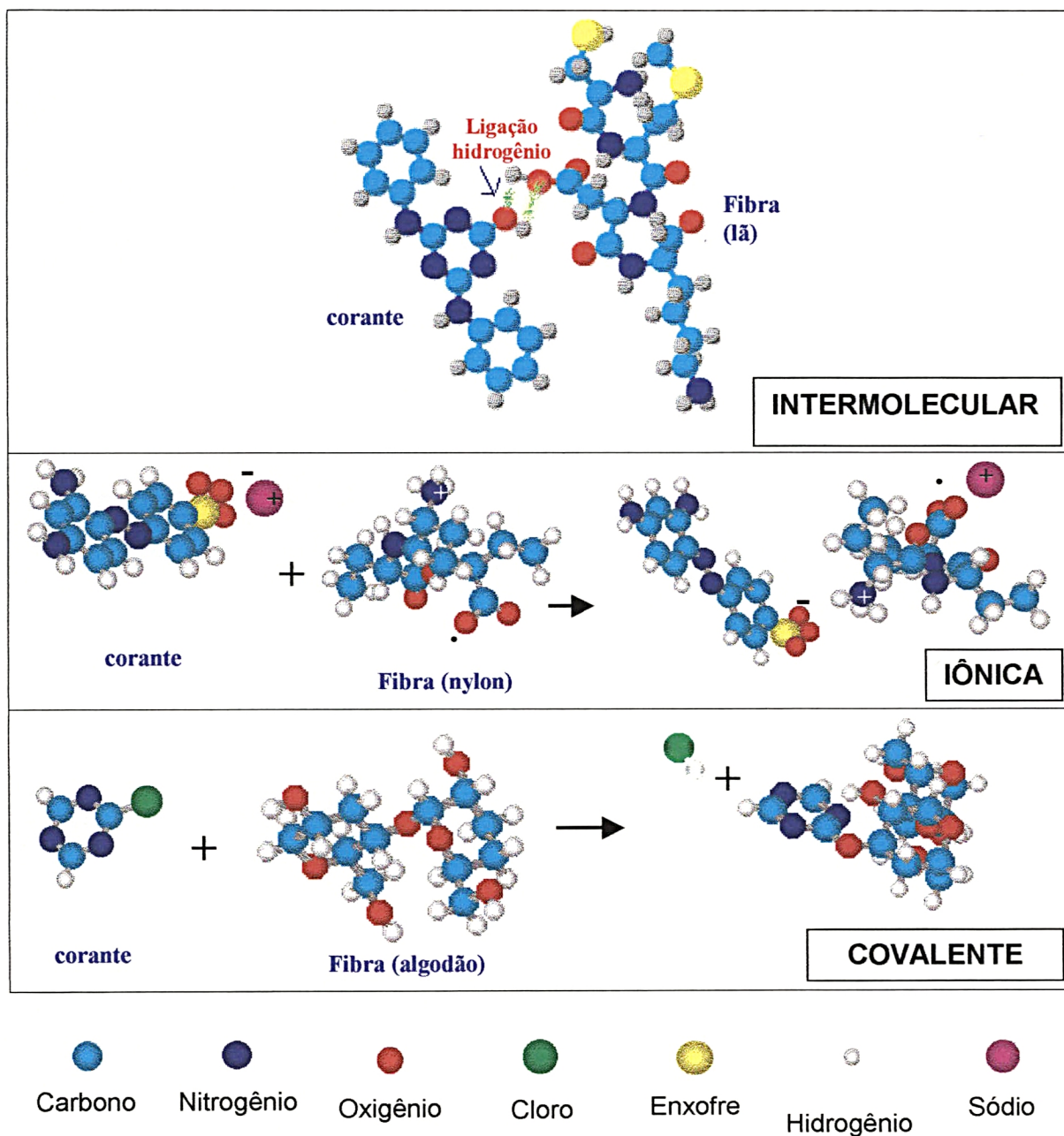
Em 1956, um novo método para a introdução de corantes no tecido foi patenteado: os corantes reativos¹⁸. Neste processo, um grupo reativo é introduzido no corante; este, então, liga-se covalentemente às moléculas das fibras do tecido, principalmente o algodão. Os primeiros corantes reativos tinham um grupo diclorotriazina. Os átomos de cloro deste composto podem ser substituídos pelos grupos hidroxilas da celulose (algodão) ou aminos das proteínas (lã), quando o corante reage com a fibra.

A Hoechst desenvolveu outro tipo de corantes reativos, onde as moléculas dos corantes são conectadas a um grupo reativo de vinilsulfona:



Hoje, muitos corantes existem na forma reativa. Foi só com a introdução desta técnica que o algodão pode ser tingido com cores fortes e vivas. A Figura 3 mostra alguns desses tipos de interações.^{14,18}

FIGURA 3. INTERAÇÕES INTERMOLECULAR, IÔNICA E COVALENTE ENTRE CORANTE E FIBRA TÊXTIL



Apesar da pouca evidência de que os corantes apresentem um risco de toxicidade aguda, é importante minimizarmos a exposição aos mesmos, pois os efeitos nocivos à saúde podem levar meses ou anos para se desenvolverem. Por estes motivos, os riscos crônicos dos corantes e intermediários devem ser levados

em consideração, principalmente devido a suas propriedades carcinogênicas e mutagênicas.²⁰ O grupo de corantes que tem atraído maior atenção são os que contém a função azo-aromático como cromóforo, os quais constituem o maior grupo de corantes orgânicos produzidos mundialmente. A biotransformação destes corantes pode ser responsável pela formação de aminas, benzidinas e outros intermediários com potencialidade carcinogênica.^{8,21} Desta forma, os principais problemas ambientais relacionados com indústria têxtil e de tingimento, estão relacionado com a utilização de azo-corantes. Trata-se de uma numerosa família de corantes sintéticos, bastante resistentes à degradação natural²² e de comprovado caráter carcinogênico e mutagênico.^{23,24} Os efluentes produzidos por estas atividades industriais, portanto, costumam ser fortemente coloridos e resistentes a tratamento biológico.⁹ Aproximadamente 10.000 corantes sintéticos são utilizados extensivamente como insumos industriais, principalmente na indústria têxtil e de tinturaria. Características como facilidade de produção, baixo custo, constância de estrutura e grande variedade de cores, fazem com que a produção e utilização de azo-corantes seja cada vez mais difundida.

O caráter prejudicial dos azo-corantes para a saúde humana vem sendo observado há muito tempo. Desde 1940 têm-se relatos de ensaios de toxicidade envolvendo resíduos contendo corantes. A ocorrência de um excesso de casos de câncer de bexiga em trabalhadores que manipulavam corantes, foi reportada há mais de cinquenta anos.²⁵ Alguns anos atrás começou a se discutir na mídia, especialmente na Alemanha, o potencial nocivo das roupas para a saúde humana, principalmente devido aos corantes carcinogênicos ou àqueles que poderiam decompor-se em compostos carcinogênicos pela redução enzimática ou, em geral, pelos compostos químicos utilizados nas indústrias têxteis. Atualmente, existem

centenas de publicações que descrevem os mecanismos de carcinogenicidade dos azo-corantes em seres humanos.¹³ Estudos realizados com animais, na Alemanha, comprovaram a existência de bactérias intestinais e enzimas do fígado que são capazes de degradar os corantes levando-os a compostos aromáticos aminados, altamente carcinogênicos; devido a estes estudos e outros que realizaram-se *a posteriori*, o governo proibiu o uso de diversos corantes contendo o grupo cromóforo azo, nos vestuários e em todos os artigos que tiverem mais do que apenas contato provisório com a pele, bem como sua produção e importação desde 31 de março de 1996.¹⁶

Devido a toda essa problemática é de fundamental importância que testes de toxicidade sejam realizados. Além dos problemas relacionados com a liberação de substâncias tóxicas, ou com a descarga de espécies químicas que podem ser transformadas em compostos nocivos *via* processos naturais, os efluentes derivados das atividades de tingimento apresentam forte coloração. Esta característica, além de representar uma fonte de poluição visual, oferece sérios riscos de impacto ambiental, principalmente em função da interferência em processos fotossintéticos naturais.²⁴

É importante salientar que a avaliação de apenas alguns parâmetros físico-químicos isolados pode levar a resultados que não necessariamente representam o verdadeiro potencial poluente de um certo resíduo. Melhores decisões podem ser tomadas quando se avalia o conjunto, sendo que para tal, a avaliação da toxicidade corresponde a uma excelente ferramenta de controle, possibilitando a detecção da ocorrência ou não de efeitos tóxicos em organismos aquáticos em função de interações ou reações que as substâncias na matriz podem produzir. Alerta-se principalmente para diversos casos em que os testes de toxicidade, realizados em

efluentes tratados, demonstraram que a toxicidade era semelhante à dos efluentes sem tratamento.²⁶ Consequentemente, indústrias e órgãos de controle de poluição de países industrializados como EUA, França, Alemanha e Canadá têm utilizado rotineiramente os testes toxicológicos com efluentes líquidos industriais, buscando um conhecimento mais completo sobre o potencial poluidor destes despejos, visando desse modo à proteção efetiva dos recursos hídricos receptores. No Brasil, a legislação restringe-se às características físico-químicas; entretanto, a Resolução Conama nº 20, artigo 12, determina que as águas não devem causar efeito letal ou alterações de comportamento, reprodução ou fisiologia da vida, deixando implícito a necessidade do teste de toxicidade.²

II.5. EFLUENTE TÊXTIL

Os efluentes gerados pela indústria têxtil variam à medida que a pesquisa e o desenvolvimento produzem novos reagentes, novos processos, novos maquinários e técnicas, tudo isso aliado à demanda do consumidor e aos ditames da moda.²¹

Como citado anteriormente, dentre os diversos tipos de corantes empregados pela indústria têxtil, os corantes reativos destacam-se pelo fato de poderem ser aplicados quase que universalmente com boas características de tingimento, solidez, estabilidade química e baixo custo.³ Além dos corantes, os efluentes têxteis apresentam grande carga de compostos orgânicos como amido, dextrinas, gomas, graxas, pectinas, álcoois, ácido acético, sabões e detergentes; e compostos inorgânicos como hidróxido de sódio, carbonatos, sulfatos e cloretos. O pH varia entre ácido e alcalino, enquanto que a turbidez e a cor depende do corante utilizado; os sólidos totais variam de 1000-1600 mg.L⁻¹ e o teor de sólidos em suspensão, de 30 a 50 mg.L⁻¹.⁶⁴

Este conjunto de características faz com que os efluentes deste tipo apresentem toxicidade à vida aquática, diminuindo o conteúdo de oxigênio dissolvido e modificando as propriedades e características físicas dos cursos d'água.

As tecnologias normalmente utilizadas para o tratamento desses efluentes, embora eficientes para a redução de várias substâncias isoladas, não consideram o efeito conjunto desses poluentes. É importante ressaltar que as amostras aquáticas ambientais contêm uma mistura de substâncias que podem apresentar efeitos sinérgicos, antagônicos, neutros ou aditivos. Portanto, uma simples determinação dos parâmetros físico-químicos não permite avaliar esses efeitos em termos, por exemplo, de toxicidade.²⁶

No Brasil, desde a década de 70, pesquisadores da Cetesb avaliaram a toxicidade de vários despejos industriais e constaram que os efluentes têxteis estavam entre os mais tóxicos. Recentemente, no Estado de São Paulo, a Secretaria do Meio Ambiente editou Resolução sobre a utilização do parâmetro Toxicidade aguda e crônica, no controle da poluição industrial (Resolução SMA n.3 - 23/02/2000). Desta forma, as indústrias têxteis foram obrigadas a investir na prevenção de poluição, na implantação de programas para a redução do consumo de água e energia, minimização de resíduos, bem como na produção limpa, visando reduzir os impactos ambientais do processo produtivo.^{27,65}

III. TRATAMENTO DE EFLUENTES

III.1. PROCESSOS CONVENCIONAIS

Com o aumento do conhecimento dos contaminantes encontrados na água, os limites de descarga de efluentes contendo certos compostos têm-se tornado mais restritos. Um outro fator primordial é o da conscientização mundial com relação a

preservação do meio ambiente, em especial dos recursos hídricos que se tornam a cada ano mais escassos, devido ao aumento exacerbado da população mundial e aos tratamentos ineficientes que as indústrias têm dado aos seus efluentes. Estes fatores têm favorecido para que a legislação se torne mais restritiva, referente a pedidos de licença de descarga de um determinado efluente, obrigando as indústrias a buscarem tratamentos eficientes para remoção de sólidos suspensos, matéria orgânica, nutrientes e substâncias tóxicas específicas, em níveis que não se conseguem atingir com tratamentos primários e secundários convencionais. Sob este aspecto, os processos de produção de água para consumo humano e industrial por membranas poliméricas tem-se expandido consideravelmente nos últimos anos, envolvendo microfiltrações (MF), ultrafiltração (UF) e os processos de membranas a baixas pressões.²⁸ Os pobres recursos hídricos disponíveis em algumas zonas criaram a necessidade de reutilizar águas residuais tratadas, tornando mais restrito os limites para a presença de certos compostos.

Na indústria têxtil a grande variedade de matérias-primas de tingimento e de produtos químicos fazem com que, praticamente, cada caso de tratamento de efluentes seja um caso específico.

Em função da sua natureza, os diversos processos de tratamento podem ser classificados em físicos, biológicos e químicos.

III.1.1. PROCESSOS FÍSICOS

Nos processos físicos, há predominância de um sistema ou dispositivo que permite a remoção das substâncias que são fisicamente separáveis dos líquidos.

Em geral, os principais tratamentos físicos estão representados por processos de separação de fases (decantação, sedimentação, filtração

centrifugação e flotação), transição de fases (destilação, evaporação, cristalização), transferência de fases (extratação por solventes, adsorção), e separação molecular (hiperfiltração, ultrafiltração, osmose reversa e diálise). Dentre estes processos, o uso de membranas permite realizar a separação de substâncias de diferentes propriedades (tamanho, forma, difusibilidade, entre outros), fundamentando-se na semi-permeabilidade das membranas.²⁹

Existem vários processos de separação por membranas, grande parte dos quais são classificados em função da força motriz necessária à separação (ver Tabela 4). Estes processos permitem uma efetiva depuração dos efluentes, contudo, as substâncias contaminantes não são degradadas ou eliminadas, mas apenas transferidas para uma nova fase, na qual encontram-se concentradas.

TABELA 4. PRINCIPAIS PROCESSOS ENVOLVENDO MEMBRANAS E A FORÇA MOTRIZ NECESSÁRIA À SEPARAÇÃO³⁰

<i>Processo</i>	<i>Força motriz necessária</i>
Osmose Reversa	Diferença de pressão
Ultrafiltração	Diferença de pressão
Microfiltração	Diferença de pressão
Pervaporação	Diferença de pressão (Vácuo)
Diálise	Diferença de concentração
Eletrodiálise	Diferença de potencial elétrico

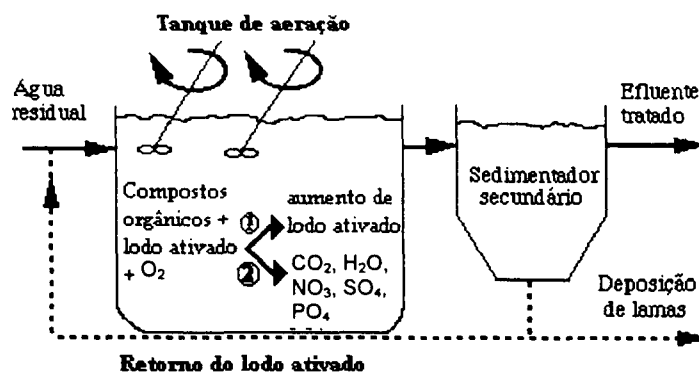
III.1.2. PROCESSOS BIOLÓGICOS

Os processos biológicos são fundamentados na utilização de microorganismos, os quais proliferam na presença dos resíduos, utilizando-os como fonte de carbono e nitrogênio. São utilizados desde 1897 na Inglaterra e, a partir de 1910, no Brasil.³¹

Os principais processos biológicos utilizados em rotinas de tratamento são fundamentados em processos de oxidação biológica aeróbia (ex. sistema de lodos ativados, filtros biológicos, valos de oxidação e lagoas de estabilização), anaeróbia (reatores anaeróbios de fluxo ascendentes) e mista (digestão do lodo e fossas sépticas).

Dentre as várias alternativas biológicas desenvolvidas com o objetivo de remediar resíduos industriais, cabe ao sistema de lodo ativado um lugar de destaque, principalmente em função da sua elevada capacidade para remoção de DBO em tempos relativamente pequenos. Trata-se de um processo fundamentado na utilização de microorganismos que, além de apresentarem a capacidade de metabolizar matéria orgânica, tendem a formar flocos que decantam com facilidade. Nestes processos, o efluente e o lodo ativado são intimamente misturados, agitados e aerados, o que leva à conversão da matéria orgânica em CO_2 , H_2O , NH_4 e nova biomassa. Após o tratamento, o lodo é separado do efluente por sedimentação em decantadores (Figura 4).³²

FIGURA 4. REPRESENTAÇÃO DO SISTEMA DE TRATAMENTO DO PROCESSO DE LODO ATIVADO



NOTA: 1. Biosínteses; 2. Biodegradação

Embora a elevada eficiência de degradação destes sistemas tenha propiciado a sua popularização no meio industrial, existem pelo menos três importantes inconvenientes que limitam significativamente a sua aplicabilidade. São estes:^{24,29}

1. Extrema sensibilidade do sistema à composição do resíduo: fator bastante limitante, uma vez que implica em baixa eficiência ou completa inativação do sistema quando na presença de cargas de choque, bastante usuais em indústrias que produzem de acordo com esquemas sazonais (ex. Indústria têxtil).
2. Produção de grandes quantidades de lodo: acúmulo de biomassa que, por apresentar uma elevada capacidade de adsorção, tende a se contaminar, impossibilitando a sua reutilização.
3. Baixa eficiência na degradação de compostos denominados "recalcitrantes", o que implica longos tempos de retenção.

III.1.3. PROCESSOS QUÍMICOS

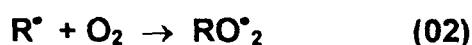
Tal como o nome indica, os processos químicos caracterizam-se pela utilização de produtos químicos, sendo raramente adotados isoladamente. Dentre os mais comuns contam-se: floculação, precipitação química, elutriação, oxidação química, cloração e correção do pH.²⁹

Alguns destes processos, como a cloração, apresentam utilidade indiscutível, o que faz com que, mesmo com restrições de índole ambiental, a sua substituição seja bastante difícil. Outros processos, no entanto, apresentam deficiências crônicas, que depõem contra a sua real utilidade. Dentro deste contexto, é possível salientar as rotinas de remediação fundamentadas em processos de precipitação seguidos de floculação e decantação, os quais, embora bastante eficientes em relação à

depuração do resíduo, apresentam o sério inconveniente de produzir grandes quantidades de lodo contaminado, de difícil disposição.³³

Recentemente, a atenção dos pesquisadores tem se voltado para uma família de eficientes processos de degradação, genericamente chamados de "Processos Oxidativos Avançados" (POA's). Tratam-se de promissores sistemas de tratamento de resíduos industriais, pois permitem que compostos contaminantes, de modo especial os compostos orgânicos ditos recalcitrantes, sejam transformados em CO₂ e H₂O em tempos de reação relativamente curtos (horas).

Os POA's, por definição, são processos em que o principal agente oxidante corresponde ao radical hidroxila.³⁴ Trata-se de um poderoso agente oxidante (E°=2,8 V), capaz de reagir com diversos compostos orgânicos, abstraindo hidrogênios e gerando radicais orgânicos (Equação 1). A adição de oxigênio molecular leva a produção de radicais peróxido (Equação 2), os quais, pouco estáveis, tendem a degradar formando fragmentos de menor toxicidade.³⁵



Em função da sua elevada reatividade, o radical hidroxila deve ser gerado no próprio meio de reação. Com este objetivo, é possível recorrer a processos heterogêneos ou homogêneos, assistidos (ou não) por radiação ultravioleta.

III.2. FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

Dentre os diversos processos oxidativos avançados existentes, grande destaque pode ser dado à fotocatálise heterogênea, processo pioneiro que tem servido de fundamentação para todos os processos análogos desenvolvidos mais recentemente.

O princípio da fotocatalise heterogênea envolve a ativação de um semicondutor por luz solar ou artificial. Um semicondutor é caracterizado por bandas de valência (BV) e bandas de condução (BC), sendo a diferença de energia existente entre elas chamada de "bandgap". A absorção de fótons com energia igual ou superior à energia do "bandgap" resulta na promoção de um elétron da banda de valência para a banda de condução, o que leva à geração de um par elétron-lacuna (e^-/h^+).

O elétron pode desencadear processos redutivos, enquanto que a lacuna pode participar de processos oxidativos. No entanto, admite-se que a principal *via* de reação é mediada por radical hidroxila, espécie que surge da reação entre a lacuna e moléculas de água ou íons hidroxila previamente adsorvidas na superfície do semicondutor (Figura 5).³⁶

Em geral, a eficiência do processo fotocatalítico depende da competição entre o processo de formação do par elétron-lacuna e o processo que envolve a sua recombinação (desativação). Para favorecer a manutenção das lacunas, favorecendo-se a formação de radical hidroxila, é comum a utilização de agentes sequestradores de elétrons (scavengers). Quando oxigênio é utilizado com este propósito, dá-se a formação de radical superóxido, o qual, por levar a formação de quantidades adicionais de radical hidroxila, favorece duplamente a eficiência do processo (Equações 3-7).

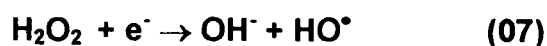
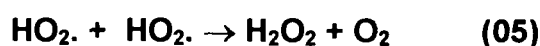
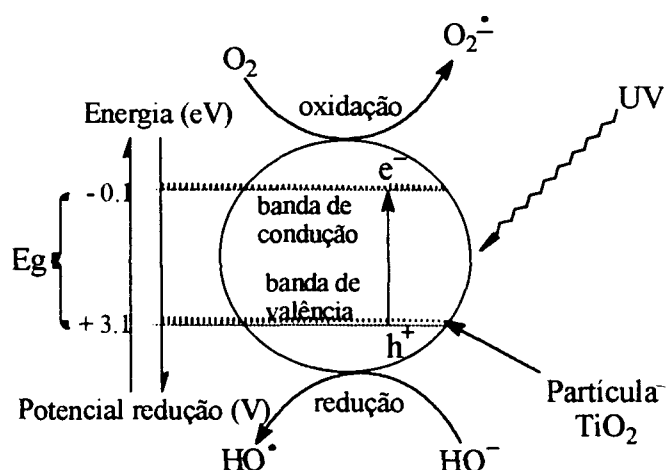


FIGURA 5. PROCESSO DE FOTOEXCITAÇÃO EM SEMICONDUTOR

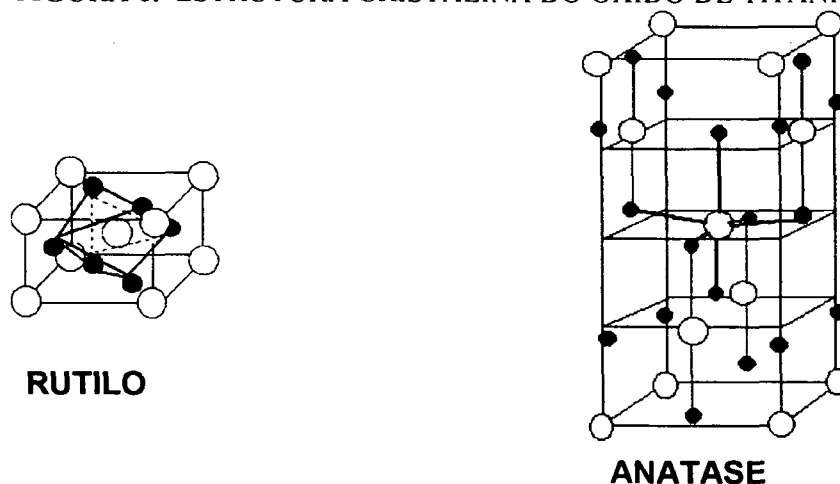


Normalmente, os catalisadores empregados neste processo são óxidos de metais de transição (ex. TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3). Contudo, o óxido de titânio é o mais exhaustivamente utilizado, graças a um conjunto de excelentes propriedades dentre as que destacam: ser fotoativo, utilizar luz visível ou ultravioleta próximo, ser fotoestável, biológica e quimicamente inerte e de baixo custo.³⁷

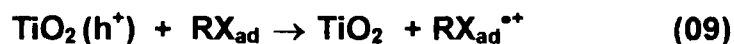
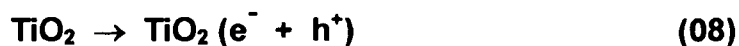
III.2.1 SISTEMA UV/ TiO_2

O TiO_2 existe em três formas alotrópicas, anatase, rutilo e bruquita. Destas, apenas as duas primeiras apresentam atividade fotocatalítica (Figura 6), sendo a anatase a de maior atividade.

FIGURA 6. ESTRUTURA CRISTALINA DO ÓXIDO DE TITÂNIO



Os estudos mecanísticos envolvendo o processo UV/TiO₂ demonstram que estes podem ocorrer de forma direta *via* lacuna (h⁺) ou indireta *via* radical hidroxila (OH[•]), envolvendo ainda a formação de oxigênio singlete (¹O₂) e íon-radical superóxido (O₂^{•-}) (Equações 8-12).^{35,38}



III.3. FOTOCATÁLISE HOMOGÊNEA

A fotocatálise homogênea tem sido enfoque de muitos estudos, por apresentar alta eficiência na degradação de inúmeras espécies químicas de relevância ambiental, promovendo completa mineralização de compostos tóxicos resistentes à degradação *via* processos biológicos convencionais. Fatores relacionados com a elevada estabilidade térmica, disponibilidade comercial e infinita solubilidade em água do peróxido de hidrogênio, junto com fatores complementares como elevada eficiência quântica do processo de geração de radical hidroxila e facilidade na implementação de um sistema de tratamento contínuo, fazem com que sistemas como UV/H₂O₂, UV/H₂O₂/O₃ e UV/H₂O₂/Fe⁺ⁿ apresentem ótimas característica para aplicação em grande escala.^{21,35}

III.3.1. SISTEMA UV/H₂O₂

Dentro deste contexto, os processos fundamentados no sistema UV/H₂O₂ tem aparecido como uma excelente alternativa para degradação de resíduos. O

mecanismo caracteriza-se pela clivagem homolítica de uma molécula de peróxido de hidrogênio, com formação de dois radicais hidroxila (Equação 13).

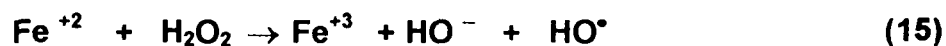


A eficiência do processo de geração do radical hidroxila é dependente do pH e da concentração do substrato a ser tratado. Em geral, um excesso de peróxido favorece a recombinação radical-radical, produzindo novamente H_2O_2 e reduzindo, consequentemente, a eficiência da reação. (Equação 14).



III.3.2. SISTEMA FENTON

Dentre os processos oxidativos avançados, um sistema que tem merecido especial atenção é o processo Fenton, que foi descrito pela primeira vez 1894 e caracteriza-se essencialmente na geração de radical hidroxila pela reação entre o Fe^{+2} e H_2O_2 (Equação 15).³⁹



Como citado anteriormente, o radical hidroxila é muito utilizado para degradação de matéria orgânica em solução, devido ao fato de ser altamente oxidante e não apresentar seletividade. Desta maneira, a reação Fenton tem sido amplamente testada como um potente método para o tratamento de pesticidas, efluentes têxteis e papaleiro, entre outros.^{40,41}

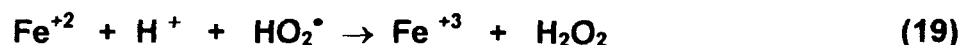
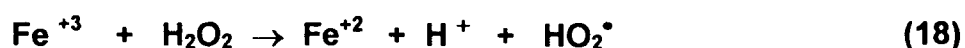
III.3.3. SISTEMA FOTO-FENTON

O processo Fenton pode ser associado a irradiação UV-B (280 a 320 nm), UV-A (320 a 400 nm) e VIS (400 a 800 nm), sendo denominado sistema foto-Fenton

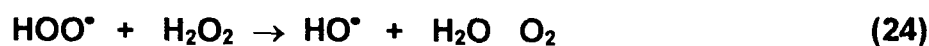
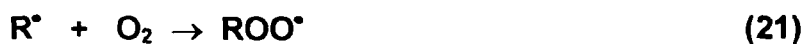
(Equação 16). Neste processo, há regeneração das espécies Fe^{+2} , fechando-se o ciclo catalítico com produção de dois radicais hidroxila para cada mol de H_2O_2 decomposto inicialmente.⁴²



Esta característica favorece sua aplicação em projetos de grande escala, não necessitando utilizar, necessariamente, irradiação em 254nm para que ocorra a clivagem homolítica do H_2O_2 , como acontece no processo UV/ H_2O_2 . Neste processo, reações de alta complexidade estão envolvidas (Equações 17-20), bem como o consumo estequiométrico de H_2O_2 devido a combinação Fenton e foto-Fenton.⁴³



É importante salientar que, na presença de O_2 em solução, o radical orgânico e o radical peróxido-orgânico desencadeiam as reações apresentadas na sequência indicada abaixo (Equações 21-24), aumentando a eficiência do processo na mineralização dos compostos orgânicos.^{35,39}



IV. DESCRIÇÃO E OBJETIVOS DO PLANO DE PESQUISA

IV.1. OBJETIVOS GERAIS

O presente projeto visa a avaliação do potencial de alguns processos oxidativos avançados, em relação à degradação de espécies poluentes fortemente coloridas e tóxicas (corantes reativos). Os processos fotoquímicos propostos correspondem a sistemas heterogêneos clássicos (TiO_2/UV) e sistemas homogêneos ($\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$; $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$; $\text{UV}/\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ e $\text{VIS}/\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$).

Uma vez que os substratos de interesse são representativos das espécies comumente encontradas em efluentes provenientes da indústria têxtil, os sistemas de melhor desempenho serão finalmente testados em processos de remediação envolvendo estes resíduos.

IV.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

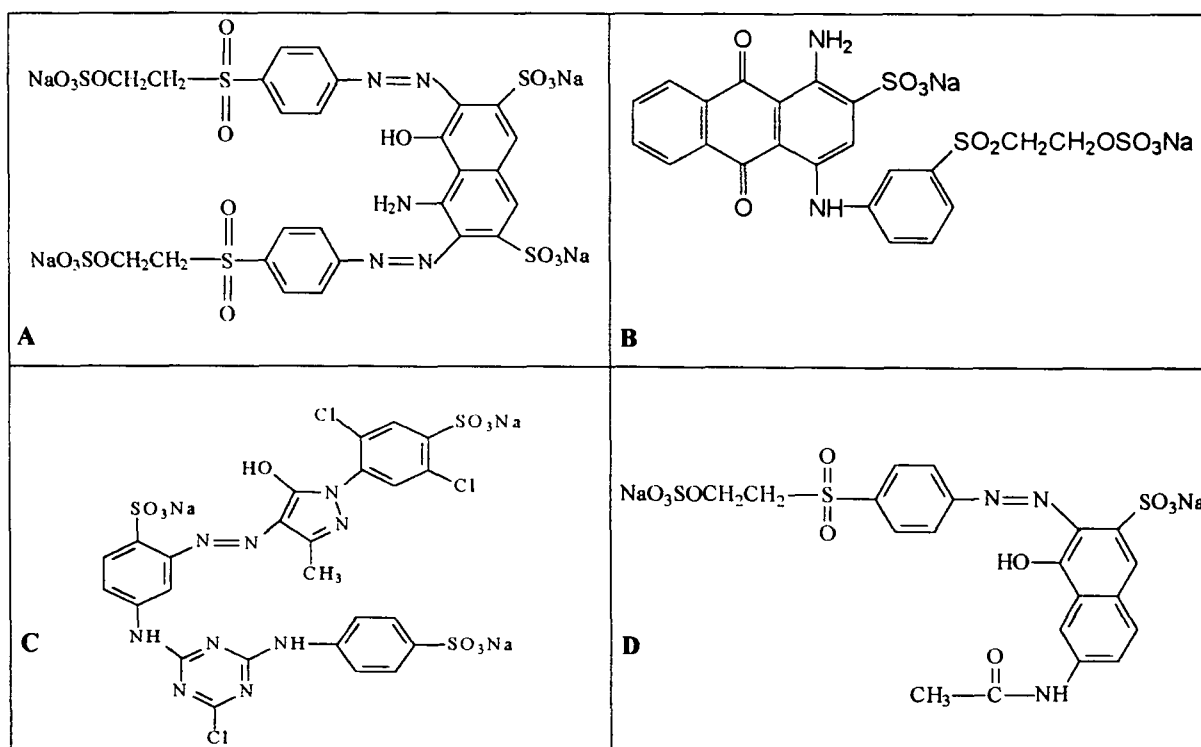
- Otimização dos processos de degradação fotoquímica dos corantes reativos nos sistemas TiO_2/UV , $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+2}$, $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+2}$, $\text{VIS}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+2}$.
- Estudo de degradação de corantes reativos no sistema $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+2}$, $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+2}$, $\text{VIS}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+2}$.
- Aplicação dos processos fotoquímicos de melhor desempenho, na remediação de efluentes têxteis reais.

V. PARTE EXPERIMENTAL

V.1. REAGENTES

Os corantes (preto reativo 5, azul QR-19, azul reativo 221, azul reativo 222, vermelho 251 e laranja 122) foram fornecidos por uma indústria têxtil da região de Santa Bárbara D'Oeste (SP). Os corantes laranja reativo 16 e amarelo reativo 2, foram adquiridos junto à ALDRICH®. Todos eles foram utilizados em solução aquosa de 50 mg.L⁻¹. A estrutura química dos azo corantes preto reativo 5, amarelo direto 4, laranja reativo 16 e do corante antraquinona azul QR-19 são apresentadas na Figura 7. Informações sobre a estrutura dos outros corantes não foi encontrada na literatura especializada, uma vez que tratam-se de produtos comerciais registrados, cuja estrutura é mantida em sigilo.

FIGURA 7. ESTRUTURA QUÍMICA DOS CORANTES PRETO REATIVO 5 (A); AZUL QR-19 (B); AMARELO REATIVO 2 (C) E LARANJA REATIVO 16 (D)



O semicondutor TiO_2 (Degussa, P25) foi utilizado sem processos de purificação prévios. Peróxido de hidrogênio (Nuclear, 30% m/m) foi utilizado como recebido. Quando necessário, a sua concentração foi determinada por titulação permanganométrica. Outros reagentes (ácidos, bases e sais) foram de grau analítico P.A. O oxigênio foi proveniente da empresa White Martins, sendo de grau comercial.

Efluente têxtil, que corresponde a uma mistura de vários corantes, fixadores e surfactantes, foi fornecido por uma indústria têxtil de Joinville, Santa Catarina. No texto, o efluente têxtil que não passou por tratamento prévio será denominado “Efluente Bruto” e o efluente têxtil que passou por tratamento biológico e físico-químico, na própria indústria, será denominado “Efluente Tratado”. O resíduo foi armazenado em frascos de polietileno a $\sim 6^\circ\text{C}$ e utilizado sem filtração prévia.

V.2. METODOLOGIA

V.2.1. TRATAMENTO FOTOQUÍMICO

O tratamento fotoquímico foi realizado em três tipos de reatores:

a. Reator fotoquímico clássico de 300 mL de capacidade, equipado com refrigeração por água, agitação magnética e sistema de oxigenação. A radiação ultravioleta foi proporcionada por uma lâmpada a vapor de mercúrio de 125 W (sem o bulbo protetor), inserida na solução por meio de um bulbo de quartzo. A radiação visível foi proporcionada nas mesmas condições anteriores, com a lâmpada a vapor de mercúrio inserida na solução por meio de um bulbo de vidro Pyrex. Neste reator, amostras de 300 mL, em valores otimizados de pH, foram adicionadas de quantidades otimizadas de semicondutor, sais de ferro (FeSO_4) e/ou peróxido de hidrogênio, borbulhadas com oxigênio comercial com vazão de aproximadamente $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. Estudos preliminares de otimização foram realizados em um reator

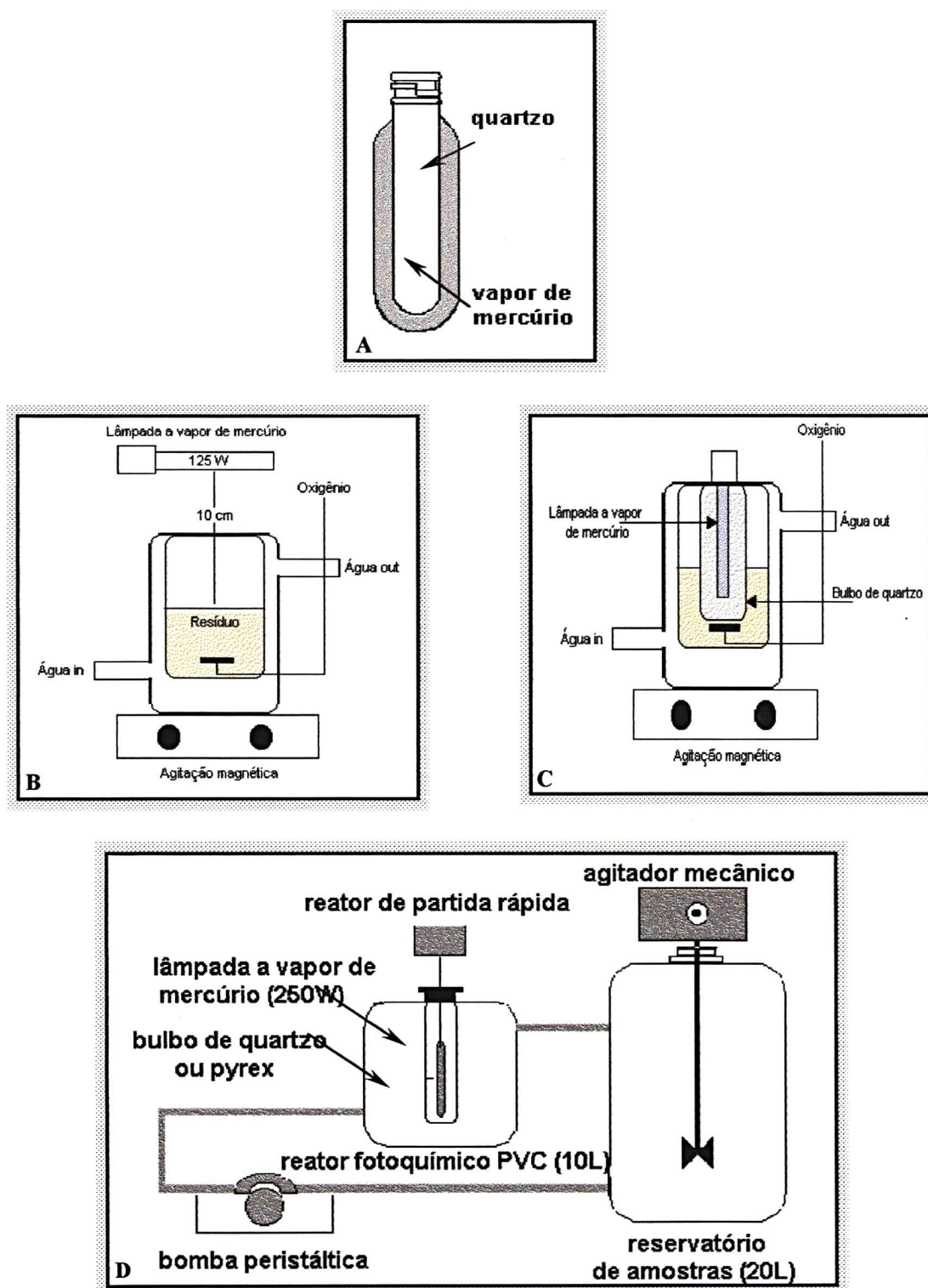
similar, de 100 mL de capacidade. Nestes estudos, o sistema foi irradiado superficialmente, localizando-se a lâmpada sobre a solução a uma distância padrão de 10 cm.

b. Reator UMEX de 15 mL de capacidade, operado com radiação ultravioleta gerada por ativação com microondas. Neste caso, amostras de 15 mL, em valores otimizados de pH, foram adicionadas de quantidades otimizadas de peróxido de hidrogênio.

c. Reator de batelada com recirculação, em PVC de 30 L de capacidade, sendo 20 L no reservatório externo e 10 L no reator fotoquímico, equipado com agitação mecânica e sistema de oxigenação. A radiação ultravioleta ou visível foi fornecida por uma lâmpada a vapor de mercúrio de 250 W (sem o bulbo protetor), inserida na solução por meio de um bulbo de quartzo ou vidro, respectivamente. Neste reator, amostras de 20 L, em valores otimizados de pH, foram adicionadas de quantidades otimizadas de sais de ferro (FeSO_4) e/ou peróxido de hidrogênio, borbulhadas com oxigênio comercial com vazão de aproximadamente $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$.

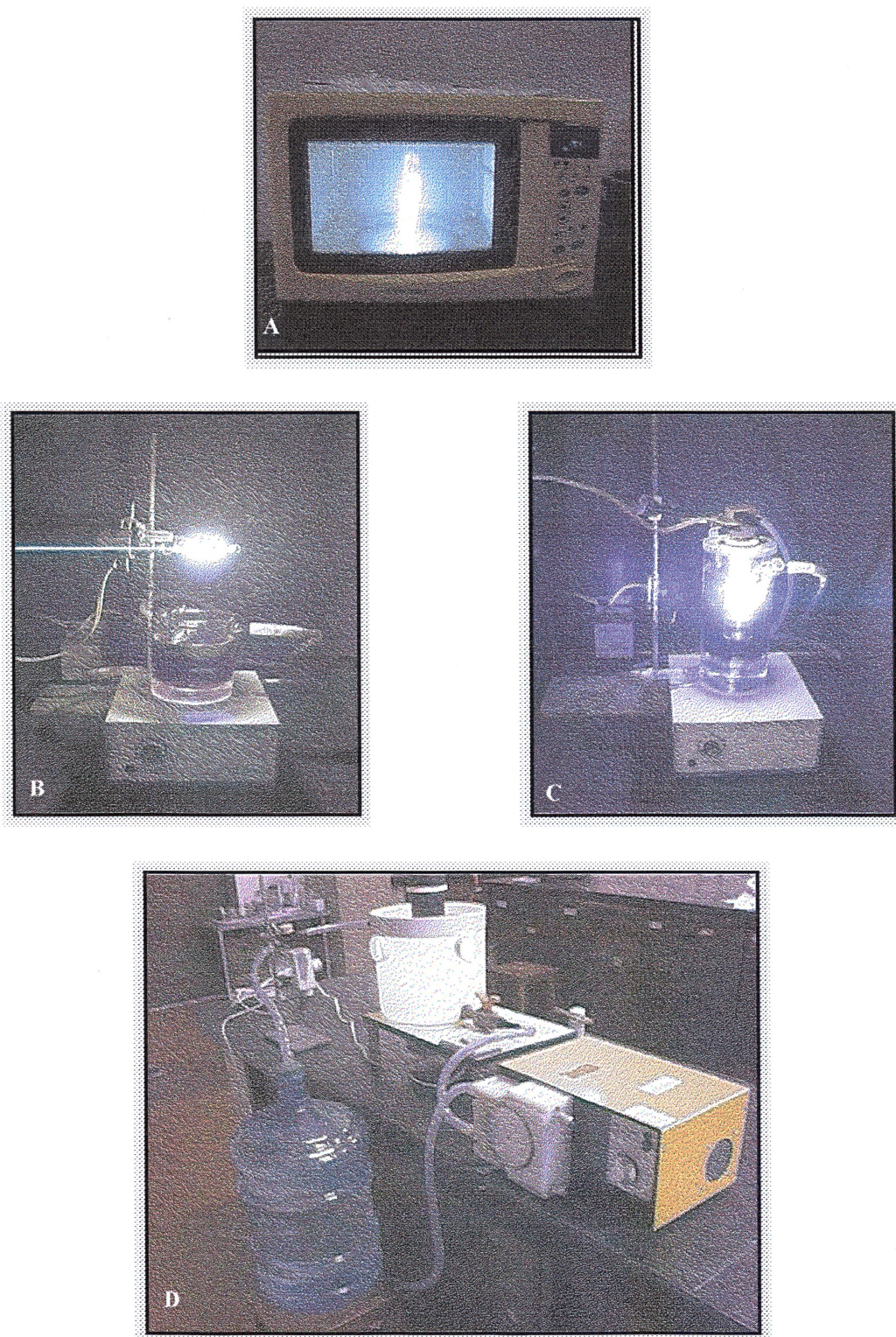
Em todos os casos, alíquotas foram tomadas em tempos convenientes, filtradas, quando necessário em membrana (Milipore, $0,45 \mu\text{m}$) e submetidas à análise. Na Figura 8, apresenta-se uma representação esquemática dos reatores utilizados. Na Figura 9, os reatores em funcionamento.

FIGURA 8. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DOS REATORES FOTOQUÍMICOS



NOTA: Reator ativado por microondas (A); Reator de batelada com sistema de irradiação externa (B); Reator de batelada com sistema de irradiação interna (C) e Reator de batelada com recirculação e sistema de irradiação interna (D)

FIGURA 9. REATORES FOTOQUÍMICOS EM FUNCIONAMENTO



NOTA: Reator ativado por microondas (A); Reator de batelada com sistema de irradiação externa (B); Reator de batelada com sistema de irradiação interna (C) e Reator de batelada com recirculação e sistema de irradiação interna (D)

V.2.2. CONTROLE ANALÍTICO

A eficiência das metodologias de tratamento propostas foram avaliadas em função dos seguintes parâmetros experimentais:

- Descoloração
- Toxicidade Aguda
- Carbono Orgânico Total
- Peróxido Residual
- Determinação Fe^{+n}
- Demanda Química de Oxigênio

V.2.2.1. ESPECTROFOTOMETRIA UV-VIS

Os espectros de absorção na região do ultravioleta-visível (190-820 nm), foram obtidos em espectrofotômetro S-1150 SCINCO, utilizando-se cubetas de quartzo de 1 cm de caminho ótico.

V.2.2.2. CARBONO ORGÂNICO TOTAL

As determinações de carbono orgânico total foram realizadas *via* método de oxidação catalisada em alta temperatura, utilizando um analisador de carbono total marca Shimadzu, modelo TOC 5000 A, equipado com analisador infravermelho não-dispersivo.

Estudos de rotina foram realizados *via* sistema FIA-condutométrico, de acordo com procedimentos previamente descritos na literatura.⁴³

V.2.2.3. DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO

A determinação da demanda química de oxigênio, que substituiu o monitoramento de carbono orgânico total em amostras incompatíveis com o sistema FIA-condutométrico (elevada concentração de cloretos), foi realizada de acordo com metodologia padrão.⁴⁴

V.2.2.4. PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO RESIDUAL

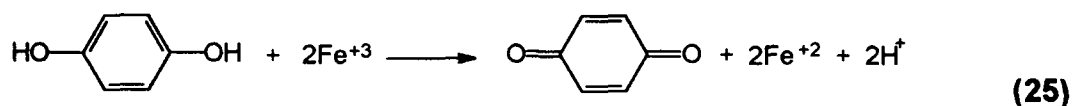
Os níveis de peróxido de hidrogênio residual foram avaliados *via* volumetria permanganométrica, utilizando-se para cada 1 mL de amostra, 2 mL de H₂SO₄ (1:4) e 100 mg de MnSO₄.

V.2.2.5. TOXICIDADE AGUDA

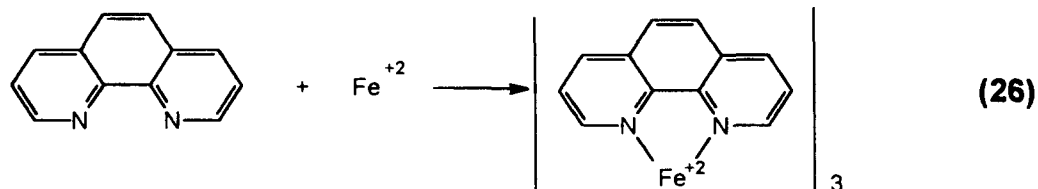
A toxicidade aguda foi determinada por meio de bio-ensaio, fundamentado na inibição do processo respiratório de microorganismos quando submetidos a um agente estressante. O microorganismo utilizado foi a *Escherichia coli*, adquirida no Hospital de Clínicas da Universidade Federal do Paraná. O monitoramento da evolução de CO₂ foi realizado pelo sistema FIA-condutométrico (Guimarães, 1990/Jardim *et al.*, (1990, 1993).

V.2.2.6. DETERMINAÇÃO DE Fe^{+N}

As determinações de Fe⁺² e Fe⁺³ foram realizadas para as amostras que sofreram degradação fotoquímica nos sistemas Fenton e foto-Fenton. As análises foram realizadas *via* espectrofotometria UV-VIS, utilizando-se metodologia fundamentada na reação de complexação entre Fe²⁺ e o-fenantrolina. As amostras foram acidificadas até pH 3,5; o Fe⁺³ foi reduzido com hidroquinona (Equação 25) e complexado com o-fenantrolina (Equação 26), formando um composto intensamente colorido que pode ser medido por espectrofotometria na região do visível (508 nm). Este procedimento permitiu a determinação de ferro total. Posteriormente, o mesmo procedimento foi realizado sem adição de hidroquinona, determinando assim, a concentração apenas de Fe⁺² presente na amostra. As absorbâncias determinadas foram comparadas a uma curva padrão de sulfato ferroso amoniacal [Fe(NH₄)₂(SO₄)₂ . 6 H₂O].



HIDROQUINONA



O-FENANTROLINA

V.2.2.7. DETERMINAÇÃO DE CLORETOS

Na caracterização inicial dos efluentes foram determinadas as concentrações de cloretos por potenciometria, utilizando-se um potenciômetro micronal e um eletrodo combinado para íons cloreto marca Orion, modelo 96-17B. O potencial determinado foi comparado com uma curva padrão elaborada com cloreto de potássio.

VI. RESULTADOS E DISCUSSÃO

VI.1. FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

VI.1.1. SISTEMA UV/TiO₂

Dentro do contexto dos processos oxidativos avançados, a fotocatálise heterogênea conduzida na presença de dióxido de titânio corresponde a uma das alternativas mais estudadas.⁴⁶ Por este motivo, uma boa maneira de demonstrar a eficiência de novas propostas consiste na comparação de resultados tomando o sistema UV/TiO₂ como referência. Sendo assim, os primeiros estudos realizados corresponderam à degradação dos corantes em estudo, utilizando-se o sistema UV-TiO₂. A otimização preliminar do sistema experimental foi realizada a partir do planejamento fatorial 2³ apresentado na Tabela 5. As variáveis estudadas foram:

- Massa do semicondutor TiO₂: fator importante, uma vez que existe um compromisso entre a eficiência fotoquímica, representada pelo aumento da quantidade de semicondutor e o grau de opacidade do meio reacional.
- pH do corante: parâmetro de grande importância, especialmente em etapas relacionadas com a adsorção dos substratos na superfície dos semicondutores.
- Presença de O₂: agente de extrema importância nos processos fotoquímicos, em função de evitar a recombinação do par elétron-lacuna por seqüestro de elétrons.

Em função do valor dos efeitos principais foi possível concluir que a única variável que influencia na descoloração do corante utilizado como modelo (azul QR-19) é a quantidade de massa do semicondutor. O valor positivo indica que o aumento deste parâmetro provoca um considerável aumento na eficiência de descoloração (aproximadamente 8 pontos percentuais). A influência da presença de oxigênio e inclusive o pH não foram significativos no tempo máximo de reação, 30

min, uma vez que o valor numérico dos efeitos é bastante próximo do desvio padrão médio da determinação de cor (Tabela 5).

Em função das diferenças pouco significativas observadas entre a melhor condição experimental (ensaio 8) e o ponto central (ensaio 9), decidiu-se escolher as condições experimentais deste último ensaio para os estudos posteriores. A massa representada pelo ponto central (50 mg) implica economia de reagentes, enquanto que o pH (6) é mais próximo das condições naturais apresentadas pelos corantes em estudo.

TABELA 5. PLANEJAMENTO FATORIAL 2^3 PARA OTIMIZAÇÃO DO SISTEMA FOTOQUÍMICO COM TiO_2 LIVRE.

Variável	Nível (-)	Ponto central (•)	Nível (+)	
pH	4	6	8	
Massa TiO ₂	25mg	50mg	75mg	
O ₂	sem	ar	Com	
Experimento	Variáveis			% Descoloração
	pH	massa	O ₂	
1	-	-	-	20,33
2	+	-	-	12,19
3	-	+	-	26,70
4	+	+	-	27,26
5	-	-	+	15,27
6	+	-	+	22,93
7	-	+	+	18,13
8	+	+	+	31,32
9	0	0	0	26,59

NOTA : Corante azul QR-19: 50 mg.L^{-1} , 75 mL; tempo de reação: 30min, Reator de irradiação externa

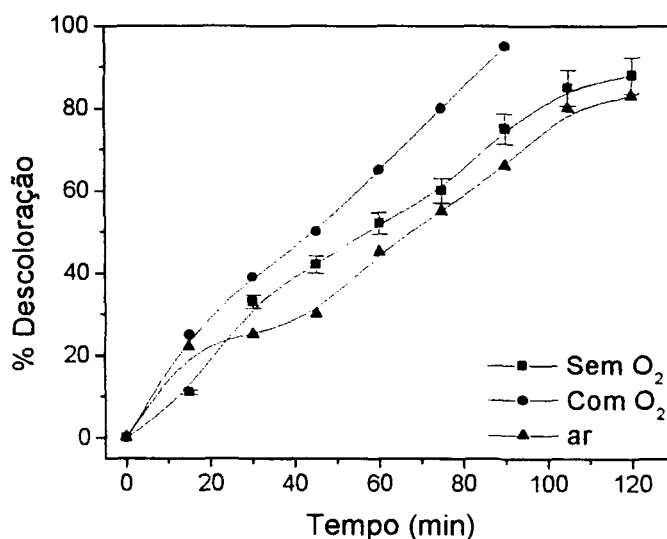
Efeitos Principais: pH : 3,31 +/- 2; massa: 8,17 +/- 2; Oxigênio: 0,29 +/- 2

Efeitos de segunda ordem: pH x massa: 3,55 +/- 2; massa x O_2 : -2,54 +/- 2; pH x O_2 : 7,10 +/- 2

Efeito de Terceira ordem: - 0,79 +/- 2

Verificada a importância dos parâmetros experimentais, realizou-se um estudo cinético de descoloração, cujos resultados são apresentados na Figura 10. A partir desta figura é possível perceber a extrema eficiência do sistema fotoquímico na degradação do corante utilizado como modelo, permitindo descolorações superiores a 80% em tempos de reação da ordem de 120 min, inclusive na ausência do agente sequestrante de elétrons ("scavenger"). Contudo, a melhor eficiência apresentada corresponde ao sistema oxigenado, obtendo descoloração superior a 90% em tempos de reação da ordem de 90 min. Isto se dá principalmente devido ao oxigênio evitar a recombinação elétron-lacuna, reagindo com o sítio redutor formando oxigênio singlete ou o ânion radical superóxido, que também são espécies oxidantes.³⁵

FIGURA 10. CINÉTICA DE DESCOLORAÇÃO DO AZUL QR-19 UTILIZANDO-SE TiO_2 LIVRE



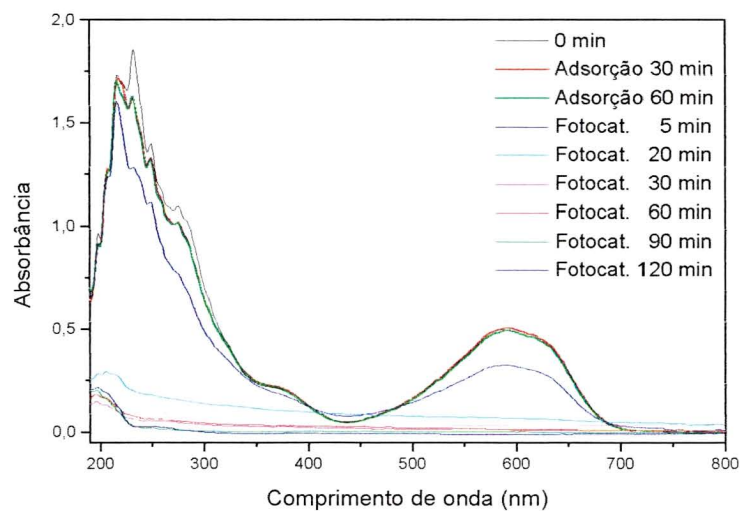
NOTA: Corante azul QR-19: 50 mgL⁻¹, 75 mL; TiO_2 : 50 mg; pH 6; Reator: de irradiação externa

Após os estudos preliminares de otimização com o reator de irradiação externa, realizou-se um estudo cinético com o reator de irradiação interna, visando observar a eficiência máxima do sistema em estudo de mineralização do corante

azul QR19. O acompanhamento espectrofotométrico UV-VIS demonstrou que nos primeiros 60 min, em que o corante apenas esteve em contato com o semicondutor, não ocorre importante modificação do perfil espectrofotométrico, o que atesta uma pequena contribuição do processo de adsorção. Utilizando-se o sistema pleno, na presença de radiação, o estudo espectrofotométrico demonstrou uma eficiente degradação das estruturas que formam os grupos cromóforos, bem como dos anéis aromáticos e demais grupos funcionais a ele ligados, em tempo de reação de apenas 5 min (Figura 11). A completa descoloração se deu em tempos de reação da ordem de 30 min e mineralização superior a 85% em 120 min. Outro aspecto importante esteve associado à inexistência de toxicidade aguda apresentada pelo corante durante e após o tratamento proposto (Figura 12).

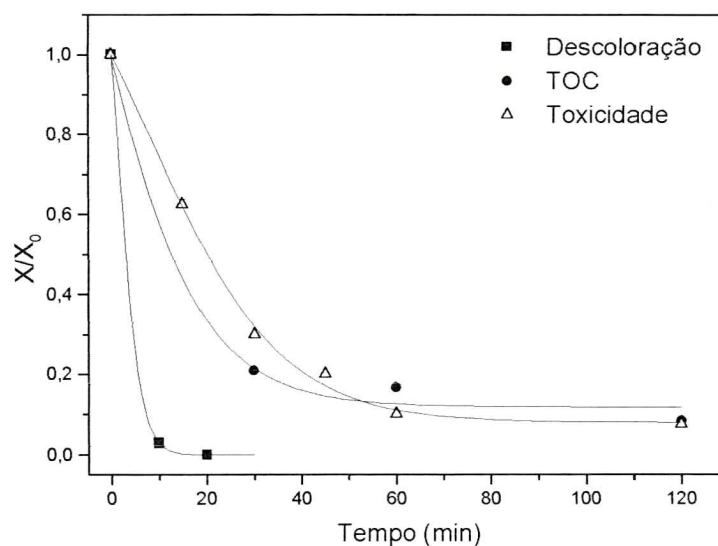
Um estudo similar foi realizado com uma mistura contendo os corantes azul QR19, preto reativo 5, laranja reativo 16 e amarelo reativo 2. O monitoramento espectrofotométrico demonstrou que as espécies que absorvem fortemente na região do visível e do ultravioleta são facilmente degradadas em tempos de reação da ordem de 10 min (Figura 13-A). A análise de carbono orgânico total demonstrou uma redução da ordem de 80 % em 30 min de reação, mineralização que pode ser estendida até níveis superiores a 95% em tempos de 120 min. O ensaio de toxicidade aguda apontou uma redução sistemática, o que implica o não-acúmulo de nenhum intermediário de maior toxicidade (Figura 13-B).

FIGURA 11. MONITORAMENTO ESPECTROFOTOMÉTRICO DO PROCESSO DE ADSORÇÃO E DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA



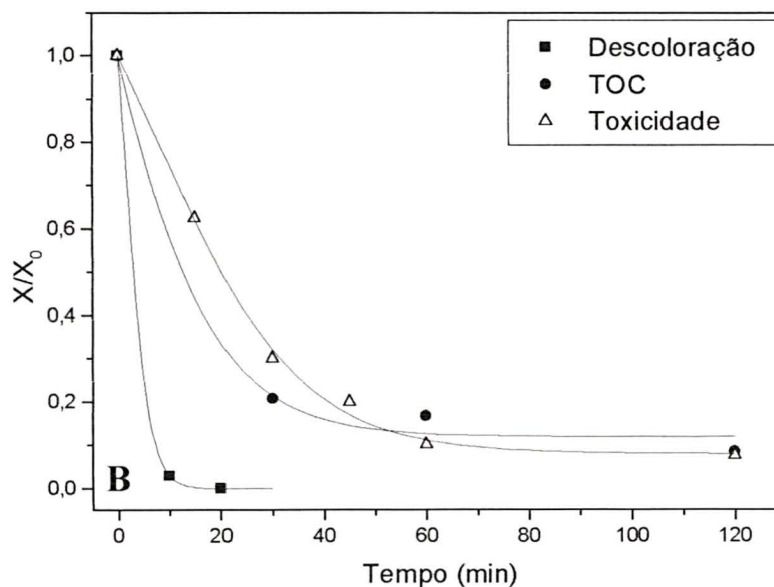
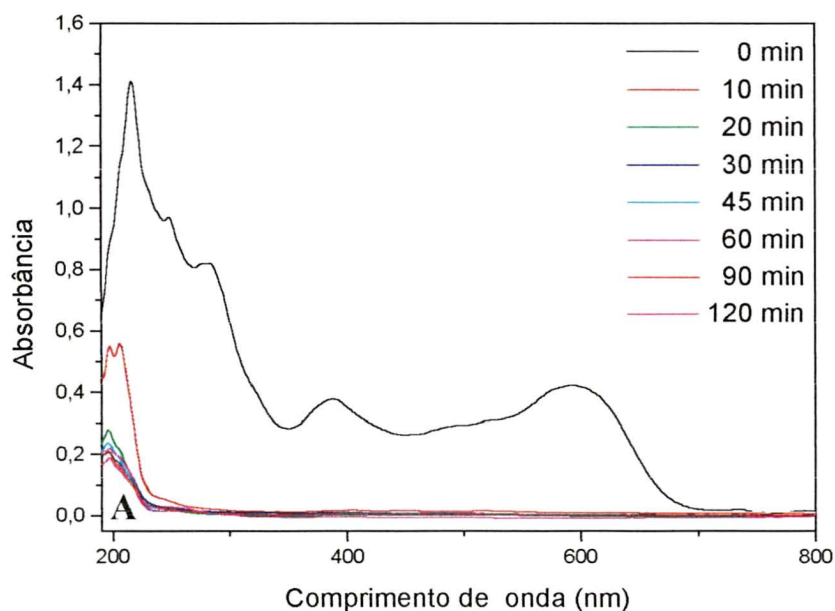
NOTA: Corante Azul QR 19: 300 mL, 50 mg.L⁻¹; TiO₂: 200 mg; O₂: 100 mL.min⁻¹; pH 6 e Reator de irradiação interna

FIGURA 12. CINÉTICA DE DESCOLORAÇÃO, MONITORAMENTO DE CARBONO ORGÂNICO TOTAL E TOXICIDADE AGUDA



NOTA: Corante Azul QR 19: 300 mL, 50 mg.L⁻¹; TiO₂: 200 mg; O₂: 100 mL.min⁻¹; pH 6 e Reator de irradiação interna

FIGURA 13. MONITORAMENTO ESPECTROFOTOMÉTRICO (A) CINÉTICA DE DESCOLORAÇÃO, MONITORAMENTO DE CARBONO ORGÂNICO TOTAL E TOXICIDADE AGUDA (B)



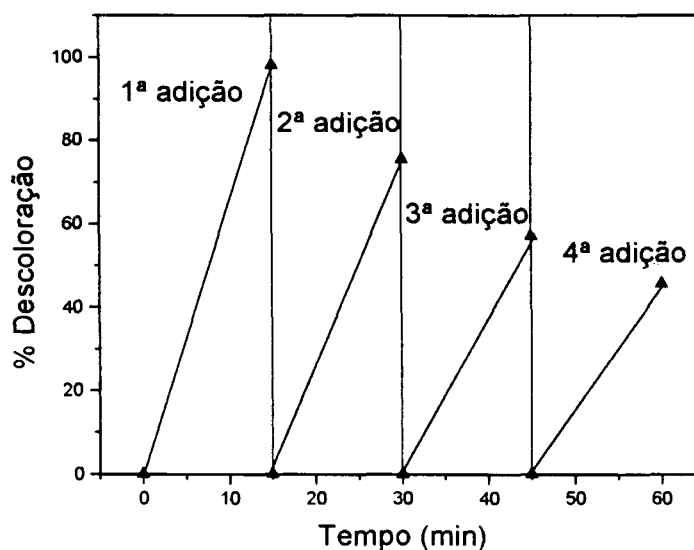
NOTA: Mistura de Corantes (Azul QR 19, Preto reativo 5, Laranja reativo 16 e Amarelo reativo 2): 300 mL, 50 mg.L⁻¹; TiO₂: 200 mg; O₂: 100 mL.min⁻¹; pH 6; Reator de irradiação interna

Um dos grandes inconvenientes práticos encontrados na aplicação dos processos de fotocatalise heterogênea está relacionado com a extrema dificuldade na remoção dos fotocatalisadores, muitos deles de tamanho nanométrico, uma vez terminado o processo fotoquímico. Desta forma, a utilização de fotocatalisadores imobilizados surge como uma boa e simples alternativa para resolver os problemas originados pelo exposto anteriormente.⁴⁷ Com o intuito de verificar de maneira preliminar a eficiência dos semicondutores imobilizados, um estudo envolvendo dióxido de titânio imobilizado em sílica gel (TiO_2Si) e o corante modelo azul QR 19 foi realizado. Os resultados (Figura 14) mostraram uma elevada eficiência de degradação do fotocatalisador proposto (descoloração superior a 95%) em tempos de reação bastante curtos (15min). Utilizando-se um esquema de múltiplas adições de corante, verificou-se que a elevada eficiência de descoloração é mantida. As diferenças observadas na Figura 14 são devidas, não necessariamente à perda de atividade fotoquímica do fotocatalisador suportado, mas sim à significativa diminuição na sua massa, em função das repetidas etapas de eliminação da solução tratada.

A significativa diminuição da opacidade do meio, em relação a utilização do semicondutor livre, contribuiu bastante para o aumento de eficiência, não apenas na descoloração mas também na mineralização, uma vez que nestas condições a penetração da radiação foi significativamente maior.

Devido a estes bons resultados preliminares, tanto o preparo de fotocatalisadores suportados como o desenvolvimento de sistemas operacionais mais eficientes, aparecem como excelentes alternativas para a proposta de trabalhos futuros.

FIGURA 14. ESTUDO DE DEGRADAÇÃO FOTOQUÍMICA DO AZUL QR-19 UTILIZANDO-SE TiO_2Si



NOTA: Corante Azul QR 19: 50 mg.L^{-1} , 30 mL; TiO_2Si : 500 mg; O_2 : 100 mL.min^{-1} ; pH 6; Reator de irradiação externa

VI.2. FOTOCATÁLISE HOMOGÊNEA

VI.2.1. SISTEMA UV/ H_2O_2

Ante as já comentadas dificuldades técnicas observadas nos processos heterogêneos, os sistemas homogêneos vêm ganhando bastante destaque, principalmente em função da sua elevada eficiência e simplicidade operacional.

VI.2.1.1. REATOR ATIVADO POR MICROONDAS

Quando a fonte de radiação ultravioleta corresponde a um reator fotoquímico ativado por microondas, vários são os processos que podem provocar a descoloração dos corantes em estudo. Para verificar a contribuição de cada um destes no processo global de descoloração, utilizou-se um planejamento fatorial 2^2 .

Com base nestes resultados (Tabela 6), é possível verificar que a temperatura não apresentou nenhum efeito significativo sobre os corantes, o que leva a taxas de descoloração muito próximas ao desvio padrão da determinação (Experimento 1). Agindo em conjunto apenas com a temperatura, o peróxido de hidrogênio produz uma descoloração também bastante discreta (Experimento 3). Como os corantes são, na sua maioria, foto-sensíveis, o estudo do efeito da irradiação UV fez-se fundamental. Neste caso, o efeito isolado da irradiação foi evidente (experimento 2), o que provocou descolorações da ordem de 20%. Quando o processo UV/H₂O₂ é aplicado na sua plenitude, descolorações superiores a 75% foram observadas em tempos de reação de 10 s, o que demonstra claramente o enorme potencial do processo em estudo.

TABELA 6. PLANEJAMENTO FATORIAL 2² PARA OTIMIZAÇÃO DO SISTEMA UV/H₂O₂

Variáveis		Níveis (-)	Níveis (+)
Luz		sem	com
H ₂ O ₂		sem	com
Experimento	Variáveis		% Descoloração
	Luz	H ₂ O ₂	
1	-	-	2,38
2	+	-	22,22
3	-	+	1,19
4	+	+	77,58

NOTA: Corante azul QR-19: 50 mg.L⁻¹, 15mL; tempo de reação: 10 s; H₂O₂: 1000 mg.L⁻¹; Reator ativado por microondas

Efeitos Principais: luz: +48+/- 2; H₂O₂: +27+/- 2

Efeitos Combinado: luz x H₂O₂: +28+/- 2

Avaliações preliminares deste tipo foram realizadas para todos os corantes em estudo, obtendo-se os resultados apresentados na Figura 15. Os efeitos isolados da temperatura e do H_2O_2 são, tal como no caso anterior, pouco significativos. Em função da elevada eficiência fotônica do reator utilizado, o efeito da fotólise se fez mais significativo para os corantes mais foto-sensíveis (vermelho 251, laranja 122 e azul reativo 222), o que permitiu taxas de descoloração de 60%, 70% e 80%, respectivamente. Obviamente, nestes casos o efeito do peróxido se faz menos evidente. No entanto, o sistema UV/ H_2O_2 pleno permite estender a descoloração até valores superiores a 95%.

Em uma primeira análise, a baixa eficiência de descoloração observada para o corante preto reativo 5 pode parecer uma deficiência do sistema fotoquímico proposto. No entanto, este resultado poderia também ser explicado pela presença de impurezas coloridas e resistentes ao tratamento, abundantes no produto utilizado (reagente de grau técnico). Contudo, estudos demonstram que a degradação dos corantes depende fortemente da estrutura da molécula, dos grupamentos azo, bem como, dos grupos auxiliares ligados aos núcleos aromáticos.^{48,49}

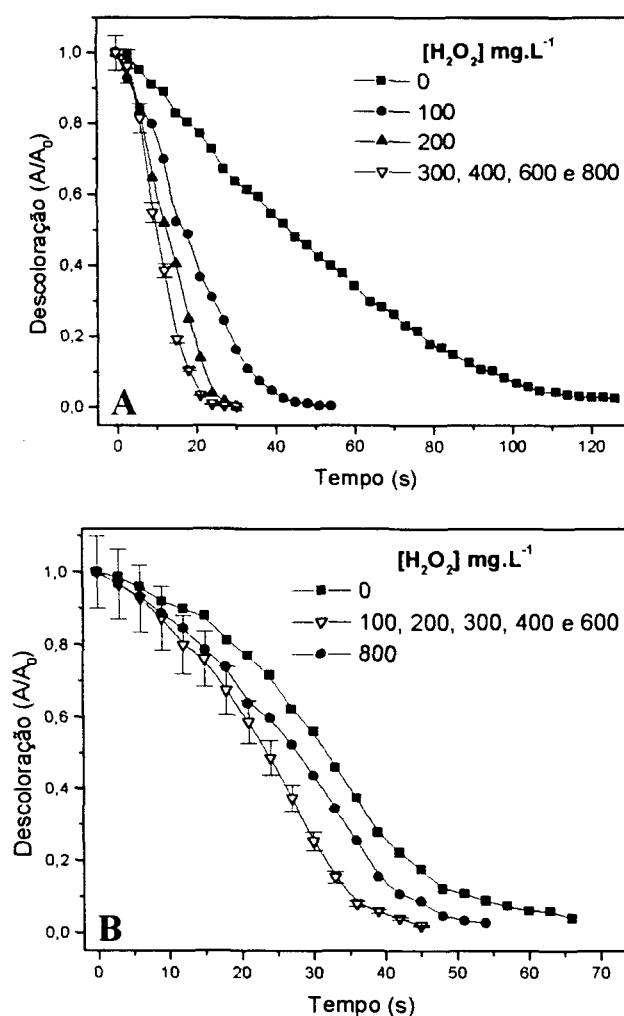
FIGURA 15. EFEITO DOS SISTEMAS DE TRATAMENTO NA DESCOLORAÇÃO (%) DOS CORANTES EM ESTUDO

Preto reativo 5	0.65	8.44	24.67	38.31
Vermelho 251	1.95	0.12	60.12	95.61
Laranja 122	1.85	0.62	70.31	97.94
Azul QR19	2.38	1.19	22.22	77.58
Azul reativo 221	1.38	7.34	34.86	77.29
Azul reativo 222	1.83	1.71	79.7	99.27
	Temperatura	H_2O_2	Luz	Luz / H_2O_2

NOTA: 15 mL, 50 mg.L⁻¹, Reator ativado por microondas, 10 s

Verificada a elevada eficiência do sistema em estudo, fez-se necessário realizar uma avaliação cinética do processo de descoloração visando, principalmente, estudar o efeito da concentração de H_2O_2 . Utilizando-se os corantes preto reativo 5 e azul QR 19 como modelos, e proporções em massa (H_2O_2 :corante) entre 4:1 e 12:1, o processo apresentou eficiência máxima em tempos de reação da ordem de 45 s. Na presença de proporções menores (2:1) ou significativamente maiores (16:1), a eficiência do processo é bastante menor devido a baixa produção de radical hidroxila no primeiro caso e a ocorrência de reações paralelas que consomem radical hidroxila (vide equação 4) no segundo (Figura 16).

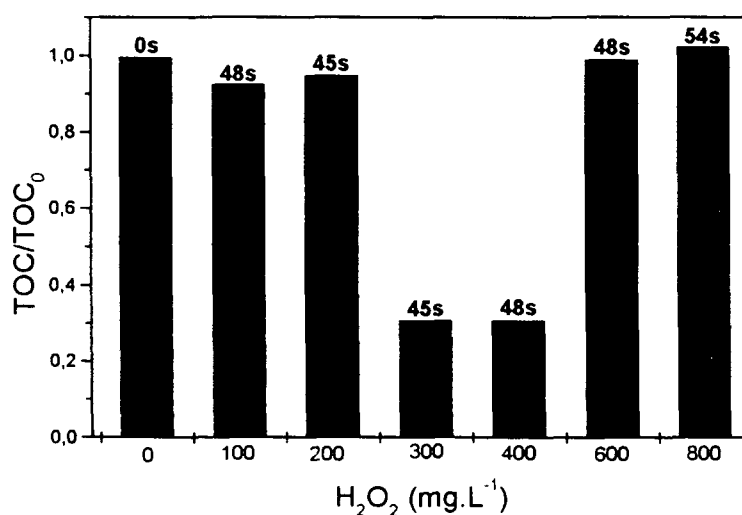
FIGURA 16. EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE H_2O_2 NA DESCOLORAÇÃO FOTOQUÍMICA DOS CORANTES AZUL QR 19 (A) E PRETO REATIVO 5 (B)



NOTA: 15 mL, 50 mg.L^{-1} , Reator ativado por microondas

Os resultados acima comentados sugerem que uma concentração de H_2O_2 de 200 mg.L^{-1} é suficiente para promover a completa degradação dos corantes, em tempos de reação bastante reduzidos. No entanto, avaliando-se o teor de carbono orgânico total nos tempos necessários para completa descoloração do corante que se apresentou mais resistente (preto reativo 5, Figura 17), verificou-se que para uma eficiente mineralização (70%), quantidades maiores são requeridas (300 mg.L^{-1} e/ou 400 mg.L^{-1}). Como o objetivo é obter a eficiência máxima do processo com o menor gasto possível de reagentes, optou-se por trabalhar com 300 mg.L^{-1} .⁵⁰

FIGURA 17. EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE H_2O_2 NA MINERALIZAÇÃO DO CORANTE PRETO REATIVO 5 NOS TEMPOS DE MÁXIMA DESCOLORAÇÃO

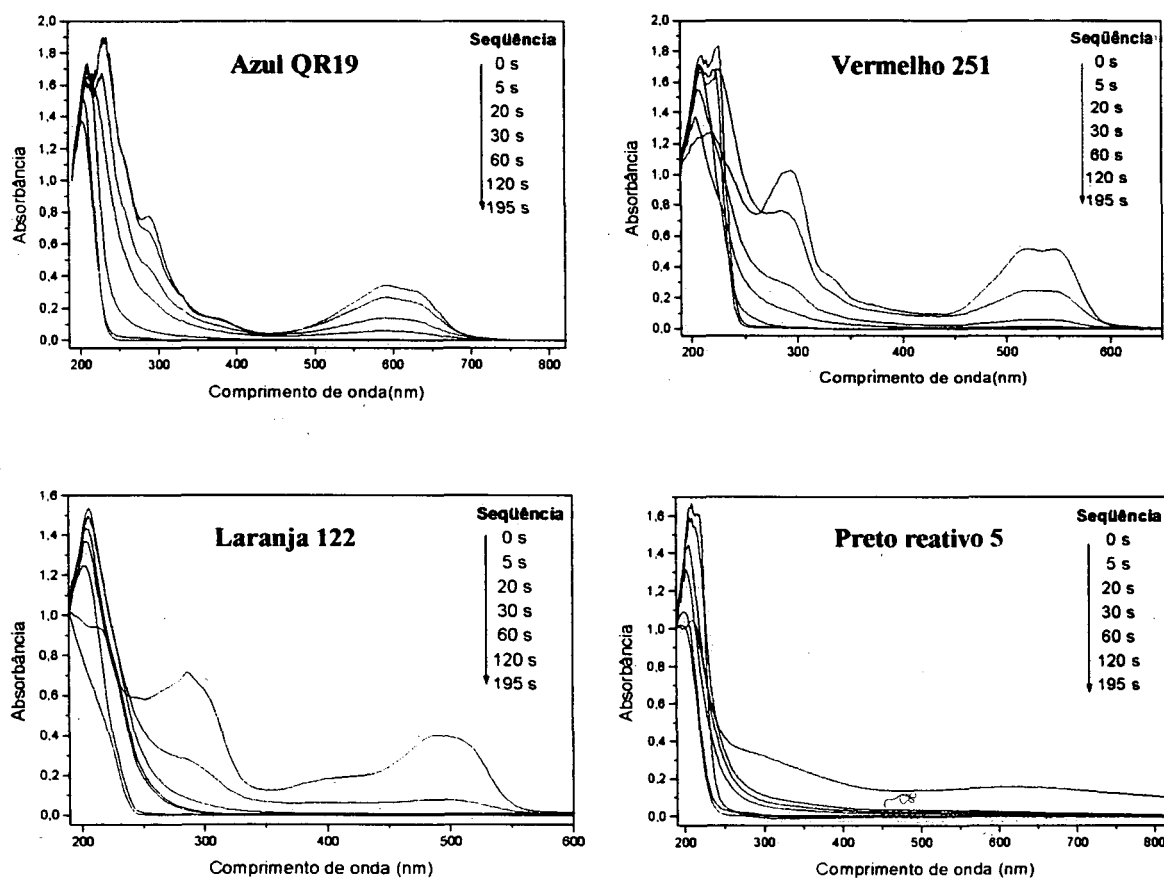


NOTA: 15 mL, 50 mg.L^{-1} , Reator ativado por microondas

Utilizando-se as condições previamente otimizadas, e monitorando-se o processo de degradação por espectrofotometria UV-VIS (Figura 18), verificou-se que as espécies químicas responsáveis pela absorção na região do visível podem ser completamente removidas em tempos inferiores a 60 s. No entanto, o corante laranja 122 descolore seguindo uma cinética muito mais favorável, com descoloração completa em 20 s. As estruturas benzenóides, que absorvem

fortemente na região do ultravioleta (290 nm), podem ser degradadas com relativa facilidade em tempos da ordem de 120 s. Outros fragmentos orgânicos, que absorvem fortemente abaixo de 250 nm, mostram-se mais resistentes, permanecendo em tempos de até 195 s.

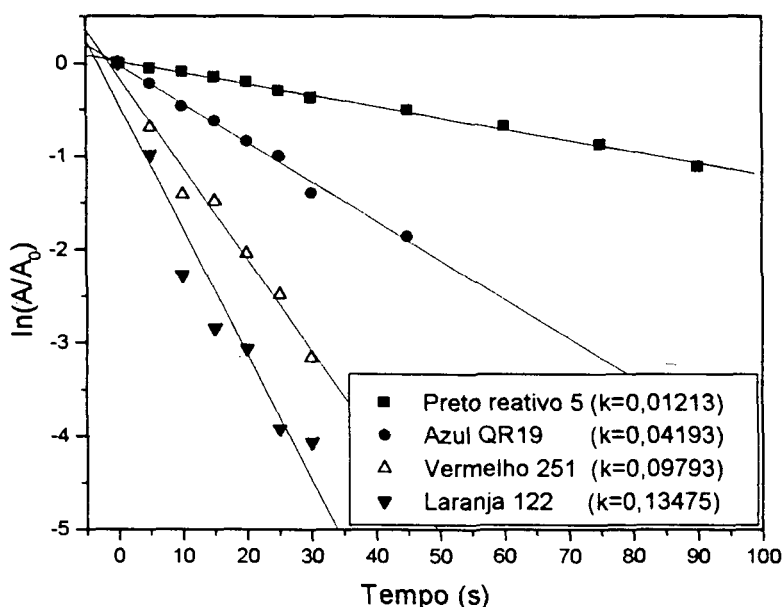
FIGURA 18. MONITORAMENTO ESPECTROFOTOMÉTRICO DO PROCESSO DE DEGRADAÇÃO FOTOQUÍMICA



NOTA: Corantes: 15 mL, 50 mg.L⁻¹, H₂O₂: 300 mg.L⁻¹, Reator ativado por microondas

Verificada a importância dos parâmetros experimentais, realizou-se um estudo cinético de descoloração, constatando-se, novamente, que a constante de velocidade do corante laranja 122 ($k=0,13475$) é muito mais favorável do que para o preto reativo 5 ($k=0,01213$) e os demais corantes em estudo (Figura 19).

FIGURA 19. ESTUDO CINÉTICO DO PROCESSO DE DESCOLORAÇÃO



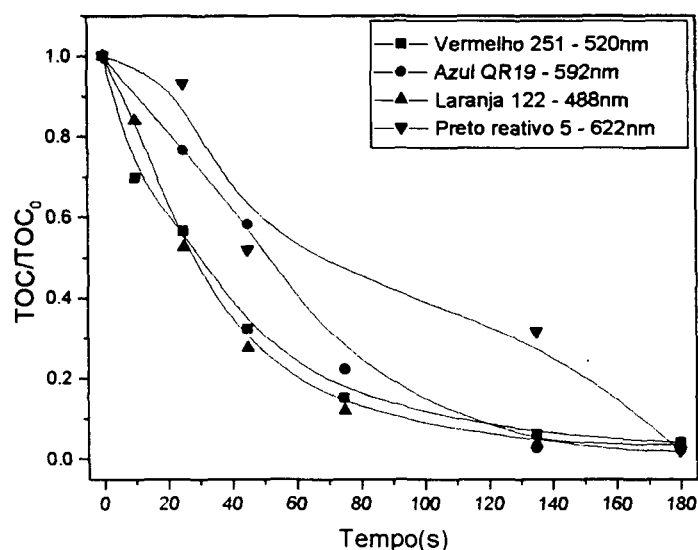
NOTA: Corantes: 15 mL, 50 mg.L⁻¹, H₂O₂: 300 mg.L⁻¹, Reator ativado por microondas

Nas condições otimizadas, o estudo cinético do processo de mineralização fotoquímica foi estendido para todos os corantes. Os resultados (Figura 20) mostraram mineralizações superiores a 95% em todos os casos, em tempos de reação da ordem de 180 s. A partir desta figura é possível perceber a extrema eficiência do processo fotoquímico utilizado. Através do monitoramento espectrofotométrico (Figura 18), verifica-se a presença de algumas estruturas remanescentes. Contudo, antecedentes da literatura sugerem o acúmulo de ácidos carboxílicos e aldeídos de cadeia curta.^{51,52}

Estudos demonstram que durante o processo de degradação fotoquímica existe a possibilidade de se formarem intermediários mais tóxicos do que os compostos de partida.³⁷ Por este motivo, fez-se o monitoramento da toxicidade aguda através de bioensaio respirométrico, utilizando-se *Escherichia coli* e sistema de análise por injeção em fluxo (FIA).^{43,53,54} Neste estudo (Figura 21), verificou-se que os corantes apresentam baixa toxicidade inicial, com taxas inferiores a 5% nas

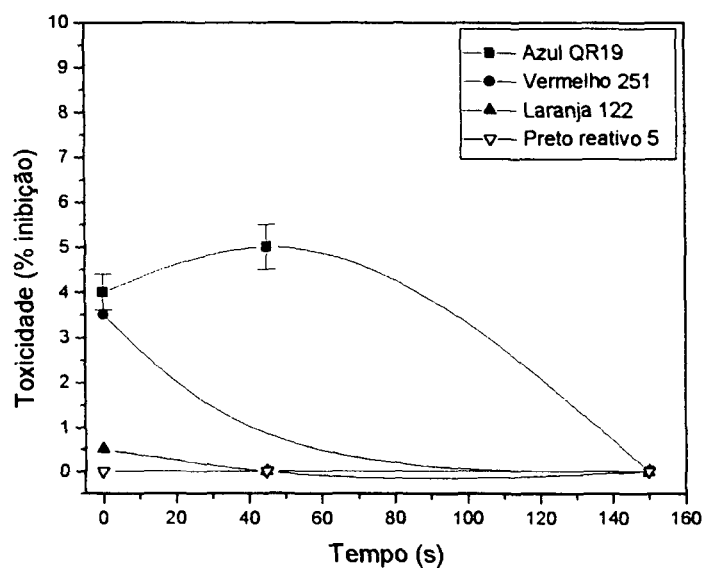
concentrações estudadas, condição que é mantida durante todo o processo fotoquímico. Estendendo-se o processo até tempos que permitem uma significativa mineralização, a toxicidade diminui abruptamente até níveis próximos de zero.

FIGURA 20. ESTUDO CINÉTICO NO PROCESSO DE MINERALIZAÇÃO FOTOQUÍMICA



NOTA: Corantes: 15 mL, 50 mg.L⁻¹, H₂O₂: 300 mg.L⁻¹, Reator ativado por microondas

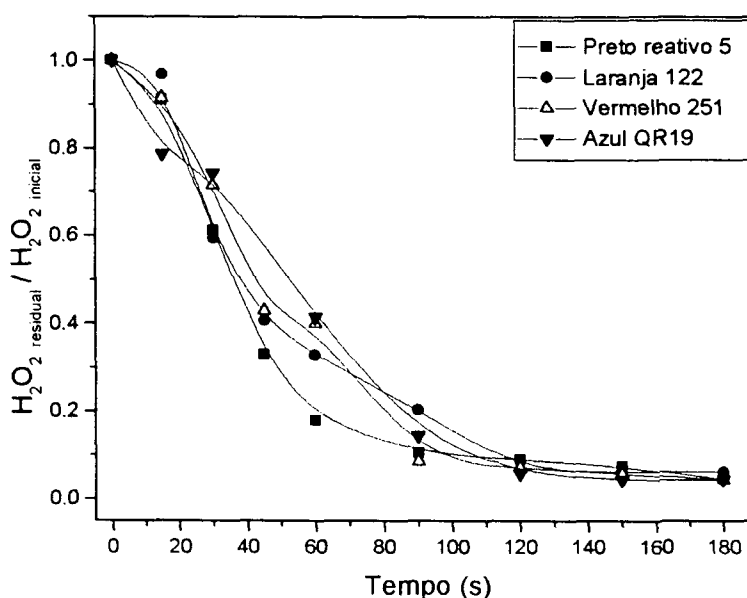
FIGURA 21. EVOLUÇÃO DA TOXICIDADE AGUDA DURANTE O TRATAMENTO FOTOQUÍMICO



NOTA: Corantes: 15 mL, 50 mg.L⁻¹, H₂O₂: 300 mg.L⁻¹, Reator ativado por microondas

Por ser altamente oxidante, o peróxido de hidrogênio é substancialmente prejudicial ao meio ao qual é inserido. Por este motivo, o consumo de peróxido foi acompanhado via titulação permanganimétrica. Os resultados indicaram que, em todos os casos, a concentração de peróxido residual é insignificante nos momentos em que a mineralização alcança valores que sugerem o fim da reação (180 s) Figura 22. Trata-se de um resultado de extrema importância, uma vez que garante a inexistência de resíduos oxidantes que poderiam contribuir com a toxicidade do resíduo tratado.

FIGURA 22. EVOLUÇÃO NO TEOR DE PERÓXIDO RESIDUAL DURANTE O TRATAMENTO FOTOQUÍMICO



NOTA: Corantes: 15 mL, 50 mg.L⁻¹, H₂O₂: 300 mg.L⁻¹, Reator ativado por microondas

VI.2.1.2. REATOR DE BATELADA COM SISTEMA DE IRRADIAÇÃO INTERNA

Verificada a elevada eficiência da fotólise assistida por peróxido de hidrogênio via foto-reator ativado por microondas, estudos posteriores foram realizados com um reator de bancada, o qual apresentou um rendimento fotônico aproximadamente 10 vezes menor do que o seu análogo ativado por microondas.⁵⁵ Este reator, de

300 mL de capacidade, é irradiado internamente por uma lâmpada a vapor de mercúrio (125 W) e oxigenado constantemente (100 mL.min⁻¹).

Utilizando-se as condições previamente otimizadas (proporção H₂O₂:corante de 6:1, m/m), realizaram-se estudos cinéticos dos processos de descoloração e mineralização, bem como avaliações de toxicidade aguda e teor de peróxido residual para os corantes em estudo (azul QR 19, preto reativo 5, laranja 122 e vermelho 251).

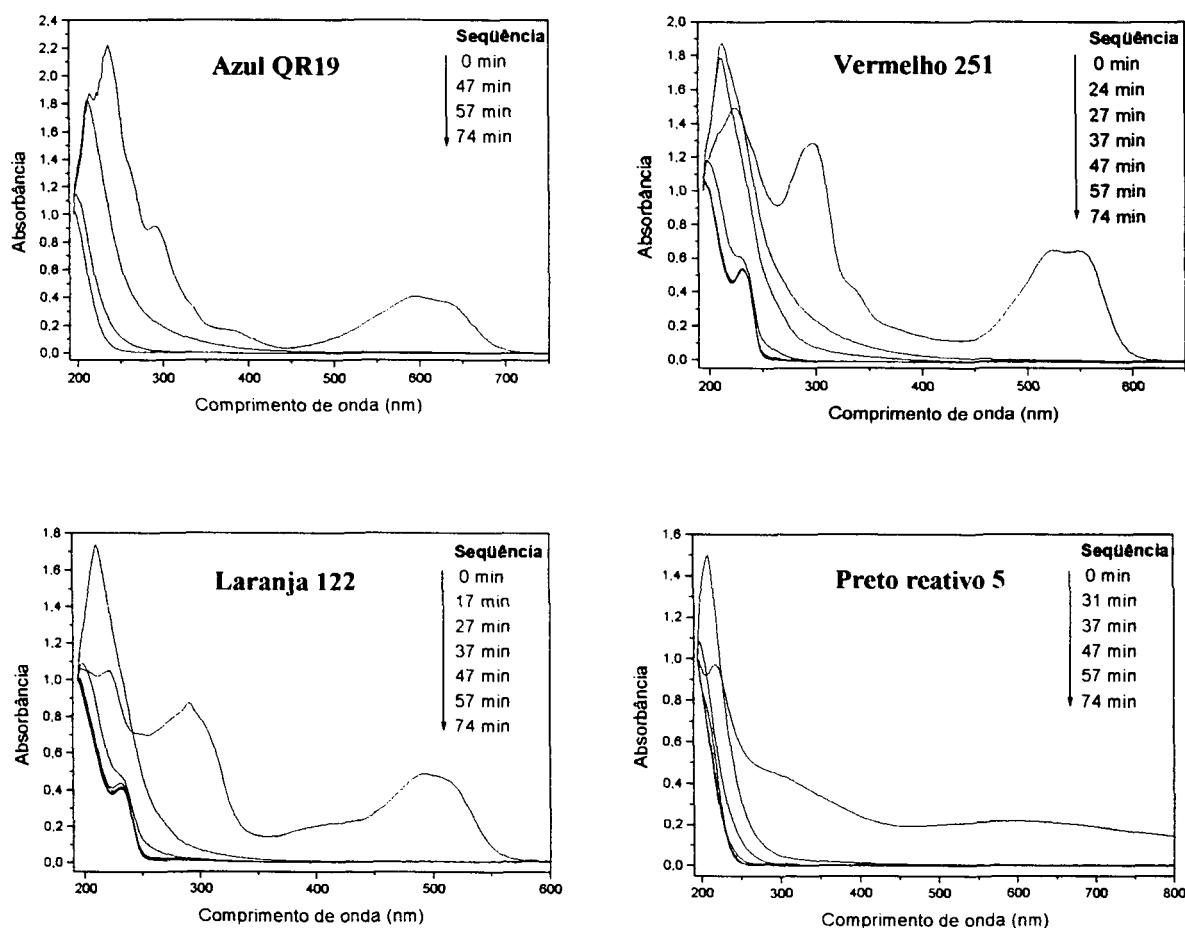
Os estudos demonstraram que espécies químicas que absorvem na região do visível são degradadas em tempos inferiores a 47 min (Figura 23). A descoloração do corante laranja 122 foi particularmente rápida (17 min), provavelmente em função da menor complexidade da sua estrutura química. Mesmo as estruturas aromáticas que absorvem fortemente na região do ultravioleta (290nm) são degradadas, quase por completo, em tempos da ordem de 74 min.

Da mesma forma como apresentado no reator UMEX[®] (Figura 19), os estudos do processo de descoloração obedecem a uma cinética de pseudo 1ª ordem (Figura 24); onde a constante de velocidade do laranja 122 (K=0,28375), foi mais favorável do que aquela obtida para o preto reativo 5 (K=0,03793) e demais corantes.⁵⁶

Monitorando-se o teor de carbono orgânico total, *via* sistema FIA-condutométrico⁴³ (Figura 25), foi possível verificar que mineralizações da ordem de 60% podem ser conseguidas em tempos de 74 min. Para avaliar a validade destes resultados, um estudo complementar foi realizado envolvendo o corante azul QR 19 e o sistema instrumental para determinação de TOC (Shimadzu TOC 5000A). Estes resultados indicaram que o processo de mineralização é muito mais significativo do que o anteriormente reportado (mineralização superior a 80% em tempos de reação

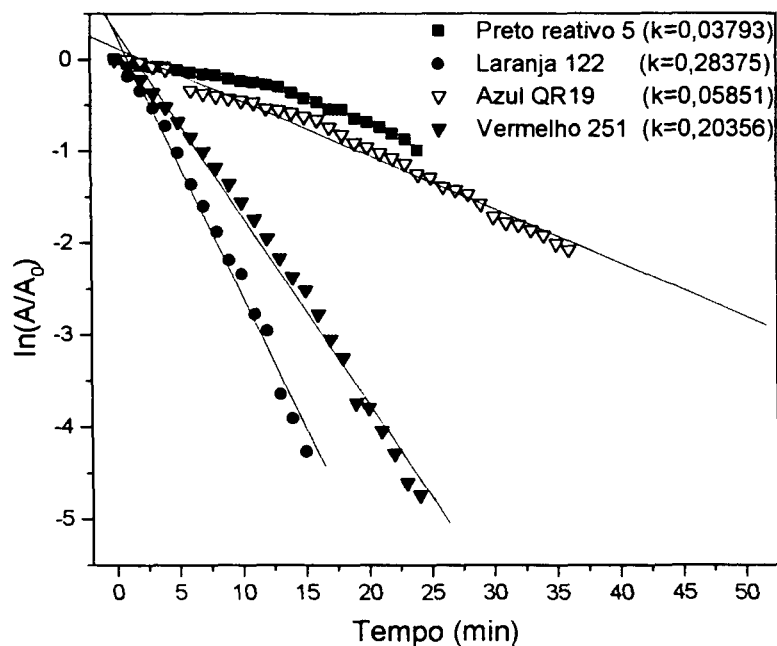
de 45 min, Figura 26). Esta diferença de resultados se dá, principalmente, em função da baixa seletividade associada ao sistema FIA-condutométrico. Embora o sistema opere com uma membrana que oferece certa seletividade na permeação de CO_2 , há a necessidade de se admitir que fragmentos produzidos durante o processo de degradação podem permeá-la, gerando sinais falso-positivos. Em função deste fato, é necessário considerar, em todo momento, que os resultados de mineralização apontados pelo sistema FIA-condutométrico podem ser desfavoráveis em relação aos valores reais.

FIGURA 23. MONITORAMENTO ESPECTROFOTOMÉTRICO DO PROCESSO DE DEGRADAÇÃO



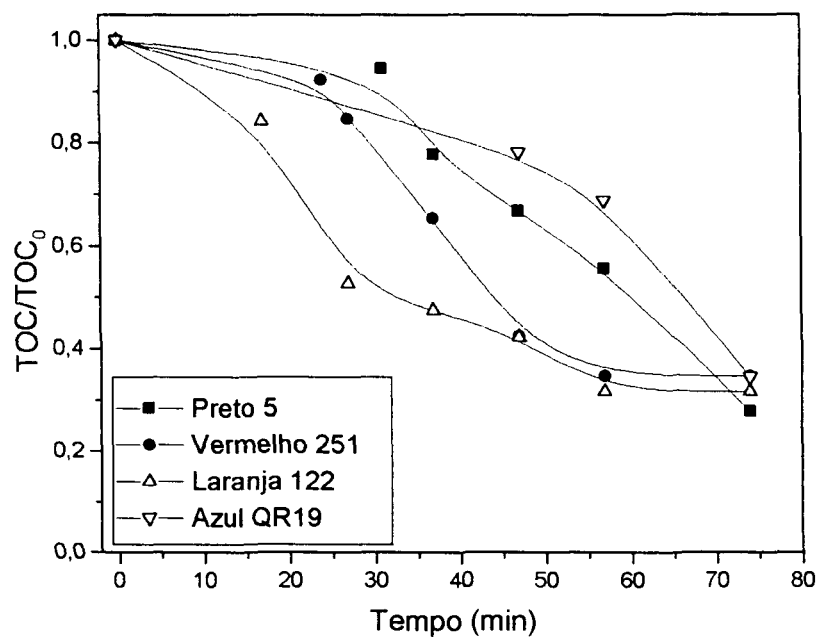
NOTA: Corantes: 300 mL, 50 mg.L^{-1} , H_2O_2 : 300 mg.L^{-1} , O_2 : 100 mL.min^{-1} , Reator de irradiação interna

FIGURA 24. ESTUDO CINÉTICO DO PROCESSO DE DESCOLORAÇÃO



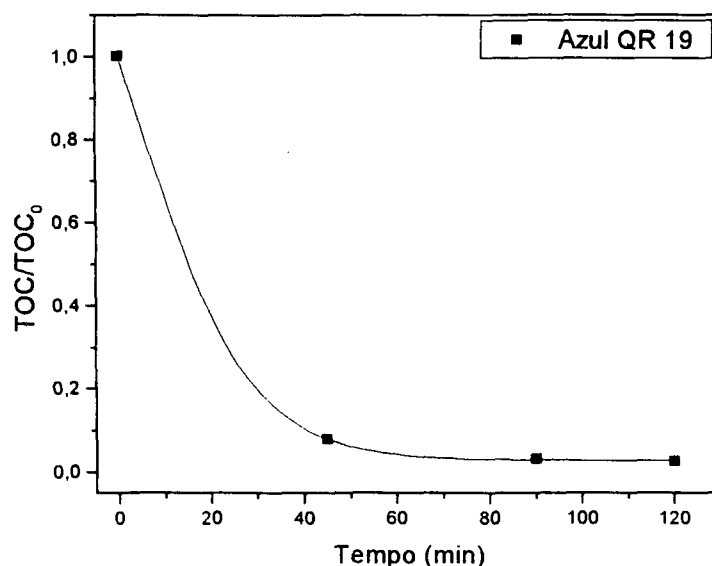
NOTA: Corantes: 300 mL, 50 mg.L⁻¹, H₂O₂: 300 mg.L⁻¹, O₂: 100 mL.min⁻¹, Reator de irradiação interna

FIGURA 25. ESTUDO CINÉTICO DO PROCESSO DE MINERALIZAÇÃO FOTOQUÍMICA VIA SISTEMA FIA-CONDUTOMÉTRICO



NOTA: Corantes: 300 mL, 50 mg.L⁻¹, H₂O₂: 300 mg.L⁻¹, O₂: 100 mL.min⁻¹, Reator de irradiação interna

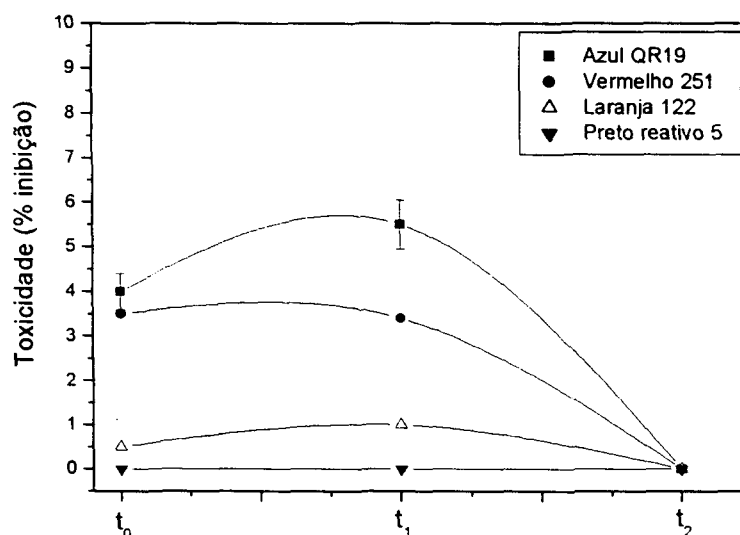
FIGURA 26. ESTUDO CINÉTICO DO PROCESSO DE MINERALIZAÇÃO FOTOQUÍMICA VIA SHIMADZU TOC 5000A



NOTA: Corante: 300 mL, 50 mg.L⁻¹, H₂O₂: 300 mg.L⁻¹, O₂: 100 mL.min⁻¹, Reator de irradiação interna

Os bioensaios (Figura 27) confirmaram uma baixa toxicidade inicial dos corantes, uma evolução pouco significativa deste parâmetro ao longo do processo e a quase ausência de efeitos tóxicos no final do mesmo.

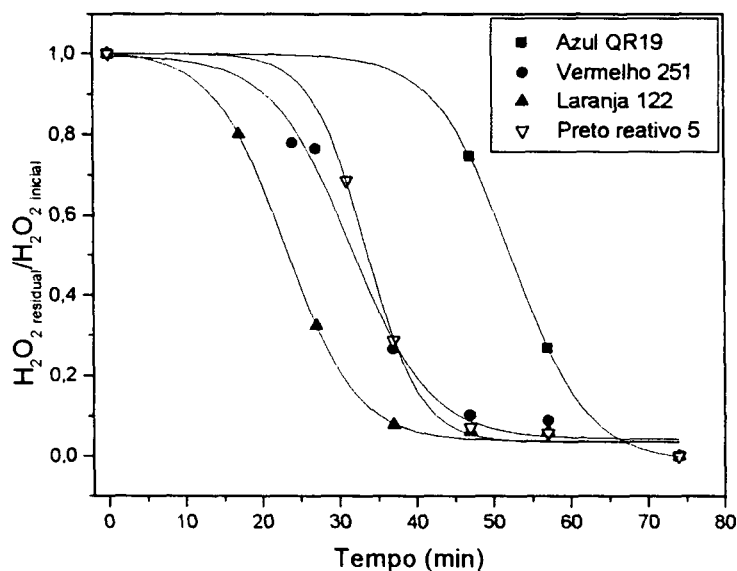
FIGURA 27. EVOLUÇÃO DA TOXICIDADE AGUDA DURANTE O TRATAMENTO FOTOQUÍMICO



NOTA: t₀: tempo inicial, t₁: tempo de máxima descoloração e t₂: tempo máximo da reação (74 min)
Corantes: 300 mL, 50 mg.L⁻¹, H₂O₂: 300 mg.L⁻¹, O₂: 100 mL.min⁻¹, Reator de irradiação interna

É importante salientar que o consumo de peróxido, até se atingir o tempo de máxima descoloração, correspondeu a aproximadamente 30% da quantidade inicial. Nos tempos máximos praticados (74 min), a quantidade de peróxido residual foi praticamente desprezível (Figura 28).

FIGURA 28. EVOLUÇÃO NO TEOR DE PERÓXIDO RESIDUAL DURANTE O TRATAMENTO FOTOQUÍMICO



NOTA: Corantes: 300 mL, 50 mg.L⁻¹, H₂O₂: 300 mg.L⁻¹, O₂: 100 mL.min⁻¹, Reator de irradiação interna

VI.2.1.3. REATOR DE BATELADA COM RECIRCULAÇÃO E SISTEMA DE IRRADIAÇÃO INTERNA

Visando testar o potencial do processo em outras condições experimentais, estudos foram realizados utilizando-se um reator de batelada com recirculação, sistema com capacidade para tratar até 30 L de resíduo (10 L no reator fotoquímico e 20 L no reservatório externo). A radiação foi proporcionada por uma lâmpada de 250 W sem o bulbo protetor, inserida no meio da solução por meio de um bulbo de quartzo. Com o objetivo de minimizar o número de ensaios preliminares de

otimização, utilizou-se um planejamento fatorial 2^2 para avaliar o efeito da vazão e concentração de peróxido de hidrogênio.

A interpretação geométrica dos resultados obtidos (Figura 29) demonstrou que o tempo de permanência do substrato dentro do reator foi de fundamental importância para se obter eficiência máxima no sistema proposto. A concentração de peróxido de hidrogênio no ponto central (300 mg.L^{-1}) foi a condição mais favorável, necessitando de apenas 18 min de reação e vazão de 1 L.min^{-1} para degradar 50% do substrato modelo (azul QR19). Utilizando-se vazão superior ($1,5 \text{ L.min}^{-1}$) e concentrações de peróxido de hidrogênio de 150 e 450 mg.L^{-1} , foi necessário em média o dobro do tempo de reação para se obter o resultado apresentado nas condições do ponto central.

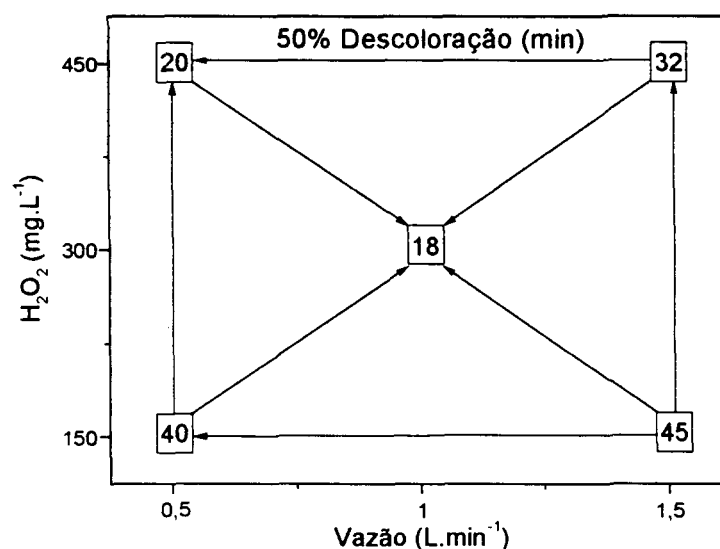
O efeito da concentração de peróxido de hidrogênio foi melhor observado quando se trabalhou com vazão $0,5 \text{ L.min}^{-1}$, em que o corante tem um tempo maior de retenção dentro do reator. Nesta condição, o aumento da concentração de H_2O_2 (de 150 mg.L^{-1} para 450 mg.L^{-1}) provocou um ganho equivalente a 50% no tempo de descoloração.

Apesar da concentração de 450 mg.L^{-1} se mostrar bastante favorável, o resultado obtido foi muito próximo ao obtido no ponto central (300 mg.L^{-1}), inexistindo praticamente diferenças entre eles.

O monitoramento de carbono orgânico total *via sistema* FIA-condutométrico, demonstrou serem as condições apresentadas no ponto central (300 mg.L^{-1} de H_2O_2 e vazão de 1 L.min^{-1}) as de melhor eficiência do sistema, obtendo mineralização superior a 50% do azul QR 19. Nas demais condições, a mineralização observada foi inferior a 30%, sendo que nas condições $150 \text{ mg.L}^{-1}/1,5 \text{ L.min}^{-1}$ e

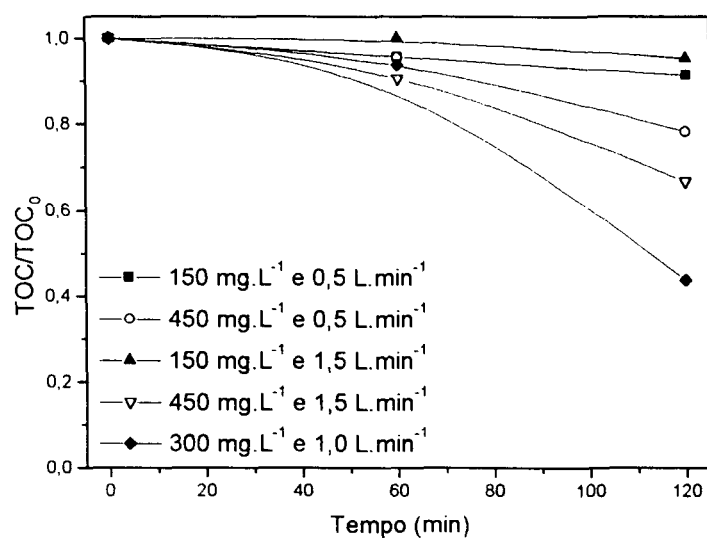
$150\text{mg.L}^{-1}/0,5\text{ L.min}^{-1}$, este parâmetro foi inferior a 5% no tempo máximo de reação (120 min) Figura 30.

FIGURA 29. INTERPRETAÇÃO GEOMÉTRICA DO TEMPO GASTO PARA A SE OBTER 50% DE DESCOLORAÇÃO DO AZUL QR 19 EM FUNÇÃO DA VAZÃO E CONCENTRAÇÃO DE H_2O_2



NOTA: Corante: 20 L, 50 mg.L^{-1} , O_2 : 100 mL.min^{-1} , Reator de recirculação com irradiação interna

FIGURA 30. ESTUDO CINÉTICO DO PROCESSO DE MINERALIZAÇÃO DO CORANTE AZUL QR19 PARA O PLANEJAMENTO FATORIAL 2^2

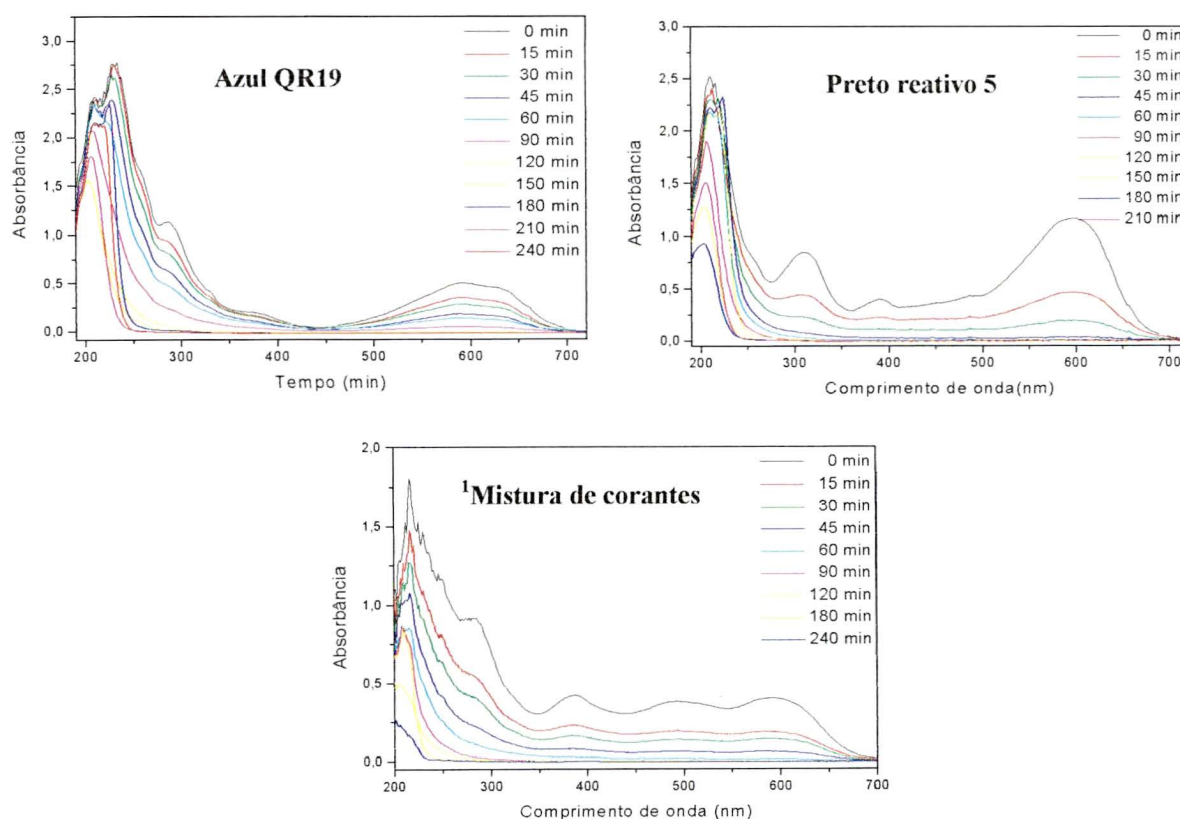


Nota: Corante: 20 L, 50 mg.L^{-1} , O_2 : 100 mL.min^{-1} , Reator de recirculação com irradiação interna

Nas condições otimizadas foram realizados estudos cinéticos de descoloração, mineralização, peróxido residual e toxicidade aguda com os corantes azul QR 19, preto reativo 5 e uma mistura de corantes contendo além dos corantes anteriormente citados, o laranja reativo 16 e o amarelo reativo 2.

O monitoramento espectrofotométrico UV-VIS (Figura 31) demonstrou que as espécies que absorvem na região do visível apresentam uma cinética de degradação mais lenta do que o observado nos experimentos realizados nos reatores de menor volume. Isto é, devido ao corante estar recirculando e não permanecer mais do que 10 min dentro do reator; contudo, estas espécies, bem como das espécies aromáticas que absorvem na região do ultravioleta (290 nm), foram facilmente degradadas em tempos de reação da ordem de 120 min.

FIGURA 31. MONITORAMENTO ESPECTROFOTOMÉTRICO DO PROCESSO DE DEGRADAÇÃO FOTOQUÍMICA



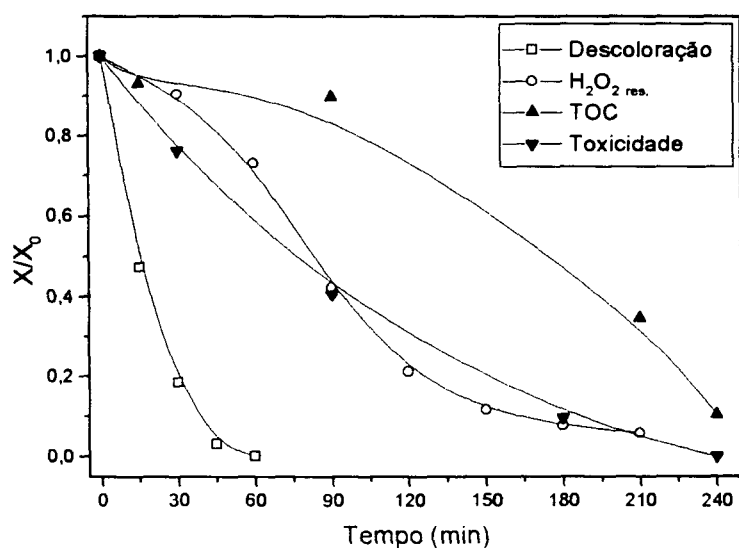
NOTA: Corantes: 20 L, 50 mg.L⁻¹, O₂: 100 mL.min⁻¹, Reator de recirculação com irradiação interna¹
 (1) Azul QR19, Preto reativo 5, Laranja reativo 16 e Amarelo reativo 2

As cinéticas de descoloração se mostraram mais favoráveis para o corante preto reativo 5 (Figura 32) e para a mistura de corantes (Figura 33), onde há descoloração superior a 95% em tempos de reação da ordem de 60 min. Para o corante azul QR 19 foram requeridos tempos de reação maiores, aproximadamente 120 min (Figura 34). Contudo a descoloração não é o único objetivo deste trabalho, pois como já demonstramos em diversos experimentos e como consta em vários antecedentes da literatura, os processos oxidativos avançados degradam facilmente os corantes reativos, descolorindo-os em tempos de reação bastante curtos.^{48,56} Portanto, os monitoramentos de carbono orgânico total e do teor de peróxido residual durante o tratamento fotoquímico, foi de fundamental importância para se garantir que os compostos recalcitrantes fossem mineralizados e que os produtos finais não apresentassem toxicidade maior que os compostos de partida.

As análises de carbono orgânico total demonstram que tanto para os corantes azul QR19 (Figura 34) e preto reativo 5 (Figura 32), como para a mistura de corantes (Figura 33), no tempo máximo de reação, 240 min, houve mineralização superior a 90%, assim como, a concentração de peróxido residual é insignificante neste intervalo de tempo.

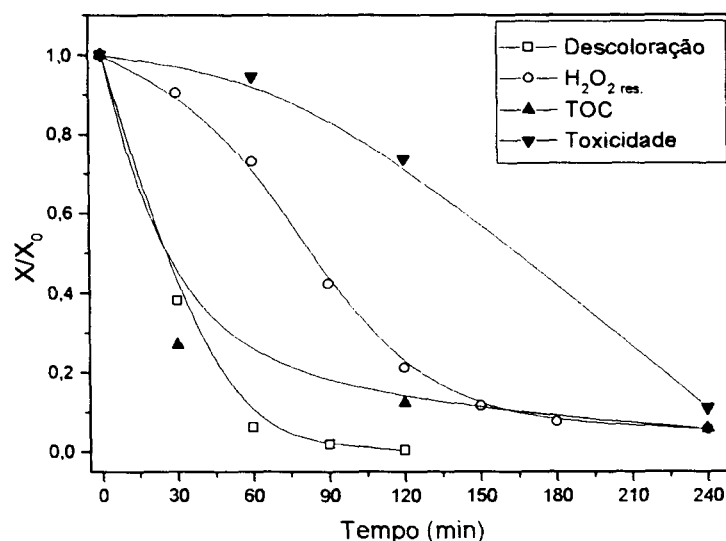
Como já citado anteriormente, os corantes apresentam baixa toxicidade inicial,⁵⁷ os bioensaios confirmaram uma redução deste parâmetro no decorrer do processo e ausência de efeitos tóxicos ao final dos mesmos.

FIGURA 32. CINÉTICA DE DESCOLORAÇÃO E MONITORAMENTO NO TEOR DE PERÓXIDO RESIDUAL, CARBONO ORGÂNICO TOTAL E TOXICIDADE AGUDA DO CORANTE PRETO REATIVO 5



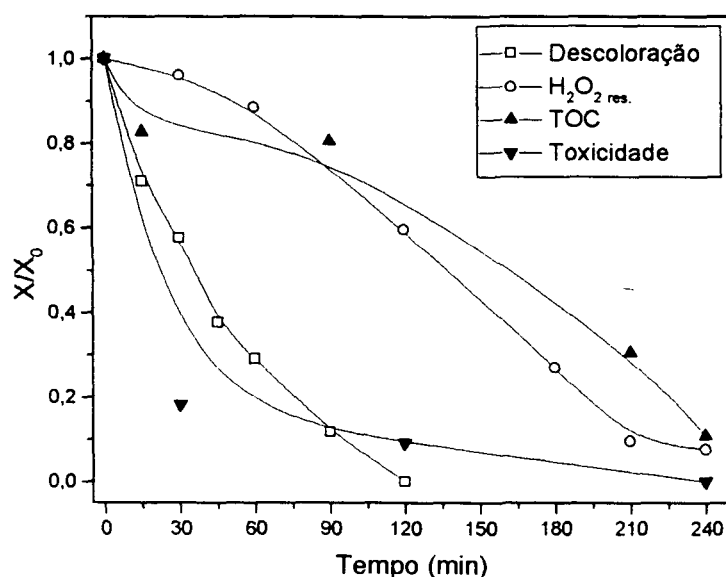
NOTA: 20 L, 50 mg.L⁻¹, O₂: 100 mL.min⁻¹, Reator de recirculação com irradiação interna

FIGURA 33. CINÉTICA DE DESCOLORAÇÃO E MONITORAMENTO NO TEOR DE PERÓXIDO RESIDUAL, CARBONO ORGÂNICO TOTAL E TOXICIDADE AGUDA DA MISTURA DE CORANTES: AZUL QR 19, PRETO REATIVO 5, LARANJA REATIVO 16 E AMARELO REATIVO 2



NOTA: 20 L, 50 mg.L⁻¹, O₂: 100 mL.min⁻¹, Reator de recirculação com irradiação interna

FIGURA 34. CINÉTICA DE DESCOLORAÇÃO E MONITORAMENTO NO TEOR DE PERÓXIDO RESIDUAL, CARBONO ORGÂNICO TOTAL E TOXICIDADE AGUDA DO CORANTE AZUL QR 19



NOTA: 20 L, 50 mg.L⁻¹, O₂: 100 mL.min⁻¹, Reator de recirculação com irradiação interna

VI.2.2. SISTEMA FENTON

Dentre os diversos Processos Oxidativos Avançados, o sistema Fenton oferece grandes vantagens na produção de radical hidroxila, principalmente, devido a sua simplicidade de aplicação. Na sua forma convencional (sistema não-irradiado), o processo apresenta elevada eficiência na degradação de diversos substratos de interesse como: pesticidas, efluentes têxteis e papeleiros, entre outros. O direcionamento das reações, bem como a sua eficiência, estão diretamente relacionadas com parâmetros experimentais como: pH, temperatura e concentração de H₂O₂ e ferro (Fe⁺² e Fe⁺³).^{58,59}

Devido a importância destas variáveis, um estudo preliminar de otimização foi desenvolvido utilizando-se um planejamento fatorial 2² com ponto central (Tabela 7). As variáveis não incluídas neste estudo (concentração de Fe⁺² e vazão de oxigênio), foram fixadas em valores recomendados na literatura.³⁹

Os resultados indicam que na ausência de H_2O_2 (Experimentos 1 e 2), o processo de degradação é praticamente inexistente, o que se manifesta com índices de descoloração muito próximos ao desvio padrão da determinação. Consequentemente, o efeito principal do H_2O_2 assume um valor bastante expressivo (74 pontos percentuais).

TABELA 7. PLANEJAMENTO FATORIAL 2^2 (COM PONTO CENTRAL) DE OTIMIZAÇÃO DO SISTEMA FENTON PARA O CORANTE AZUL QR 19

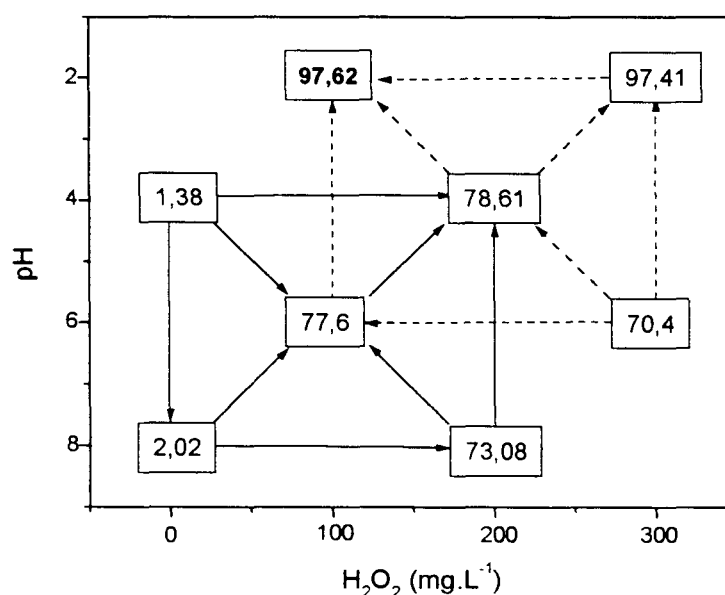
Variáveis	Nível (-)	Ponto Central (•)	Nível (+)
H_2O_2	0 mg.L ⁻¹	100 mg.L ⁻¹	200 mg.L ⁻¹
pH	4	6	8
Experimento	Variáveis		% Descoloração
	pH	H_2O_2	
1	-	-	1,38
2	+	-	2,02
3	-	+	78,61
4	+	+	73,08
5	•	•	78,50
6	•	•	76,88

NOTA: Corante: 90 mL, 50 mg.L⁻¹, Fe^{+2} : 22 mg.L⁻¹, O_2 : 100 mL.min⁻¹, tempo de reação: 15 min
 Efeitos Principais: H_2O_2 : 74,14; pH: -2,45 Efeito Combinado: pH x H_2O_2 : -3,08

Dispondo estes resultados na forma de um diagrama de interpretação geométrica (Figura 35), é possível verificar uma tendência de melhora na eficiência do processo de descoloração, quando menores valores de pH e maiores concentrações de peróxido são utilizados (ver face do primeiro plano). Em função desta tendência observada, um segundo planejamento fatorial 2^2 foi desenvolvido

em torno do vértice superior direito do primeiro (ver face do segundo plano). Desta vez, verificou-se que a utilização de pH 2 e concentrações de peróxido entre 100 e 300 mg.L⁻¹ permitiu índices de descoloração próximos a 97% em apenas 15 min de reação. Por questão de conveniência econômica, e por assim obter o máximo de eficiência com o menor consumo de reagentes, a menor concentração de peróxido foi escolhida para os estudos futuros. Com relação ao pH, o valor 2 mostrou-se altamente favorável, uma vez que, além de permitir a maior eficiência de degradação, evitou a precipitação de hidróxido férrico.⁶⁰

FIGURA 35. INTERPRETAÇÃO GEOMÉTRICA DA DESCOLORAÇÃO DO CORANTE AZUL QR 19 EM FUNÇÃO DO pH E DA CONCENTRAÇÃO DE H₂O₂

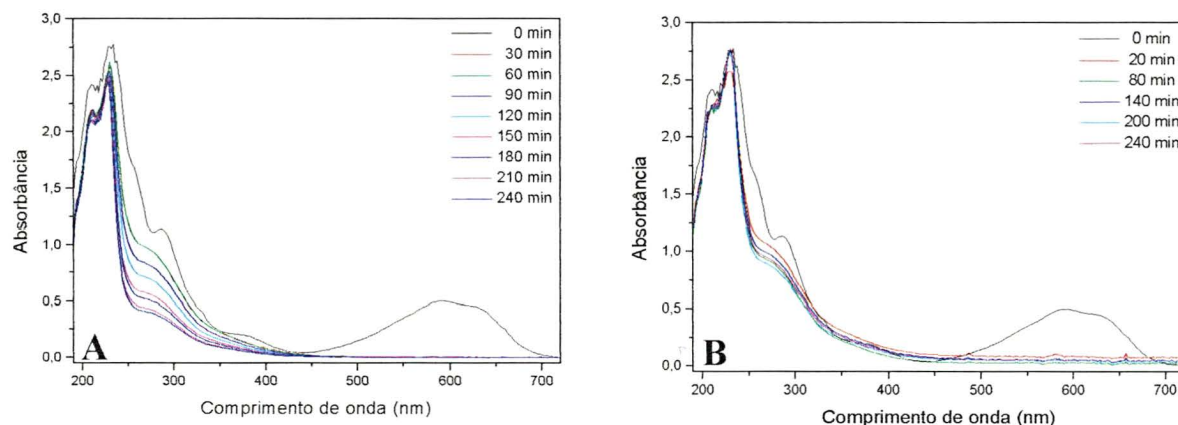


NOTA: 90 mL, 50 mg.L⁻¹, Fe⁺²: 22 mg.L⁻¹, O₂: 100 mL.min⁻¹, 15 min

Utilizando-se espectroscopia UV-VIS (Figura 36) para monitorar o processo de degradação do corante modelo (azul QR 19), verificou-se que a presença de oxigênio (Figura 36-A) é fundamental para uma degradação mais eficiente das estruturas aromáticas, responsáveis pela intensa absorção na região ultravioleta (290 nm). Por outro lado, a presença de oxigênio mostrou-se pouco significativa em

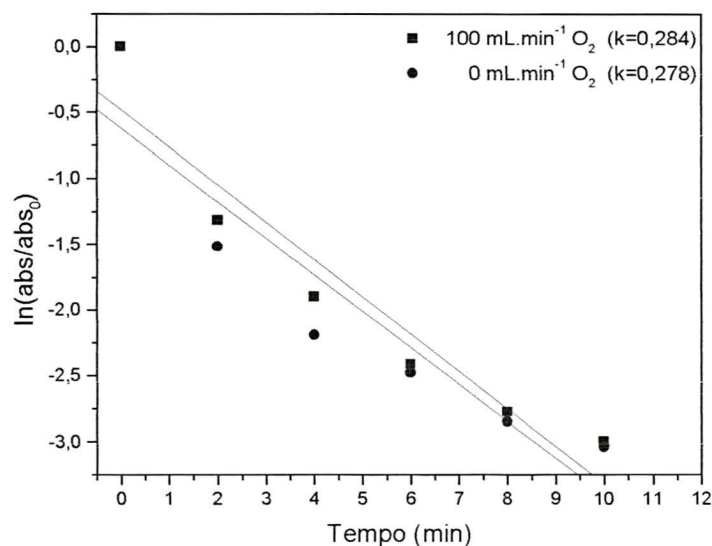
relação à eficiência do processo de descoloração. Em ambos casos, descolorações completas foram observadas em tempos inferiores a 30 min. (Figura 36-B e 37).

FIGURA 36. MONITORAMENTO ESPECTROFOTOMÉTRICO DO PROCESSO DE DEGRADAÇÃO DO CORANTE AZUL QR19 NO SISTEMA FENTON OXIGENADO (A) E SEM OXIGENAÇÃO (B)



NOTA: Corante: 300 mL, 50 mg.L⁻¹, pH 2, Fe⁺²: 22 mg.L⁻¹, H₂O₂: 100 mg.L⁻¹

FIGURA 37. ESTUDO CINÉTICO DO PROCESSO DE DESCOLORAÇÃO DO CORANTE AZUL QR19 NO SISTEMA FENTON

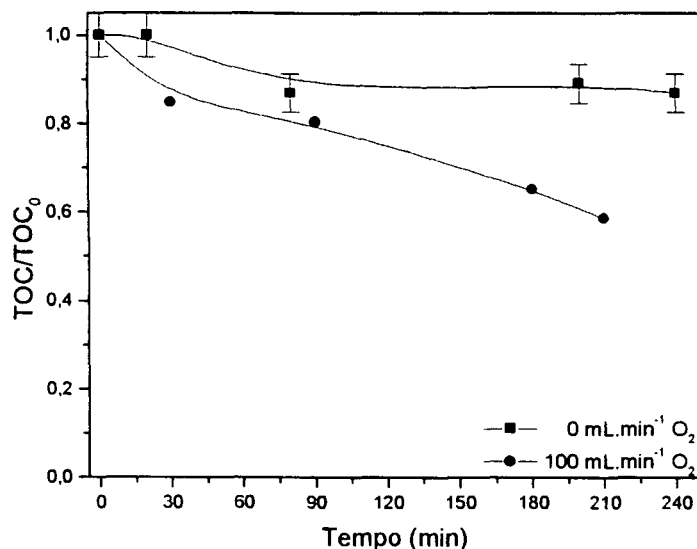


NOTA: Corante: 300mL, 50 mg.L⁻¹; pH 2; Fe⁺²: 22 mg.L⁻¹; H₂O₂: 100 mg.L⁻¹

A importância da presença de oxigênio no processo mostra-se evidente na avaliação do teor de carbono orgânico total (Figura 38). Utilizando-se um sistema

oxigenado, mineralizações superiores a 40% foram observadas em tempos de reação de 210 min. No sistema não-oxigenado, este parâmetro foi reduzido em apenas 15%, em idêntico tempo de reação.

FIGURA 38. ESTUDO CINÉTICO DO PROCESSO DE MINERALIZAÇÃO DO CORANTE AZUL QR19 NO SISTEMA FENTON



NOTA: Corante: 300mL, 50 mg.L⁻¹, pH 2; Fe⁺²: 22 mg.L⁻¹, H₂O₂: 100 mg.L⁻¹

VI.2.3. SISTEMA FOTO-FENTON

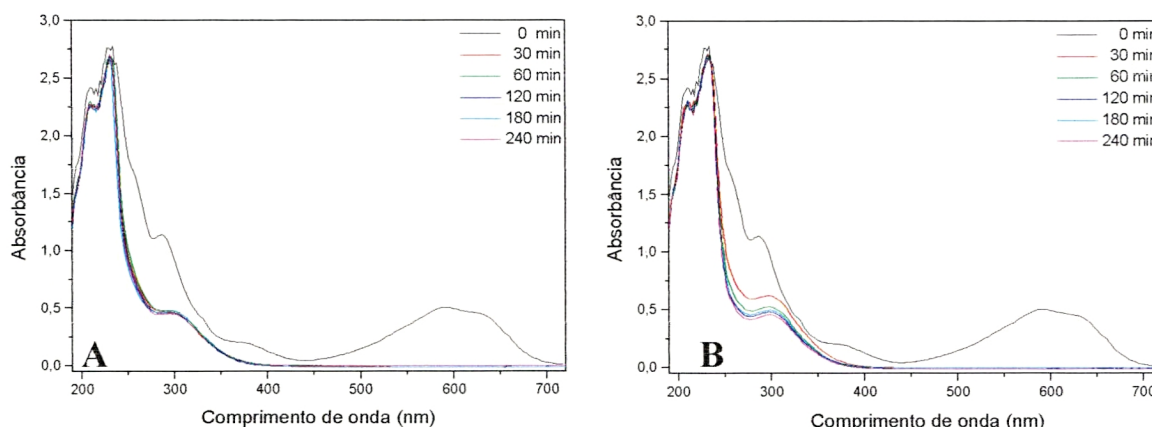
VI.2.3.1. REATOR DE BATELADA COM SISTEMA DE IRRADIAÇÃO EXTERNA

Visto que o sistema Fenton apresentou resultados pouco satisfatórios em relação à mineralização do substrato modelo, tornou-se interessante verificar o efeito da irradiação (sistema foto-Fenton). Desta forma, o processo foi aplicado nas condições previamente otimizadas, acrescido de dois tipos de fonte de radiação. Uma lâmpada a vapor de mercúrio comercial (radiação visível) e outra, exatamente igual, mas sem o vidro protetor (radiação ultravioleta), ambas localizadas a 10 cm da superfície das amostras.

O monitoramento espectrofotométrico (Figura 39) demonstrou que o sistema assistido por radiação visível permitiu uma rápida degradação inicial das estruturas

aromáticas (Figura 39-A). O sistema assistido por radiação ultravioleta apresenta uma cinética um pouco mais lenta, o que, no entanto, não representou diferenças significativas em relação às etapas finais do processo (Figura 39-B).

FIGURA 39. MONITORAMENTO ESPECTROFOTOMÉTRICO DO PROCESSO DE DEGRADAÇÃO DO CORANTE AZUL QR-19 NO SISTEMA FOTO-FENTON ASSISTIDO POR RADIAÇÃO VIS (A) E UV (B)



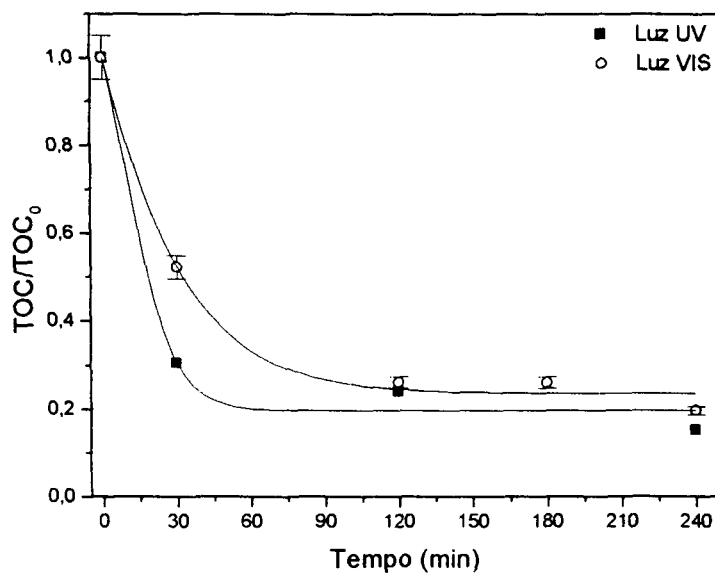
NOTA: Corante: 300 mL, 50 mg.L⁻¹, pH 2, O₂: 100 mL.min⁻¹, Fe⁺²: 22 mg.L⁻¹, H₂O₂: 100 mg.L⁻¹, Reator de irradiação externa

Embora o sinal espectrofotométrico pareça indicar a permanência de grandes quantidades de matéria orgânica, o monitoramento de carbono orgânico total indica que mineralizações superiores a 80% podem ser conseguidas, em tempos de reação da ordem de 120 min (Figura 40). O fato de resultados similares terem sido observados em ambos sistemas, UV e VIS, foi de grande importância, uma vez que sugere a possibilidade da aplicação de processos foto-Fenton sem a necessidade de fontes de radiação ultravioleta.⁶¹

Monitorando-se o teor de peróxido residual (Figura 41), verificou-se que este agente oxidante foi completamente consumido em tempos de reação da ordem de 30 min, tempo em que o monitoramento espectrofotométrico indicou uma possível estabilização do processo (Figura 39-A). Em função desta constatação,

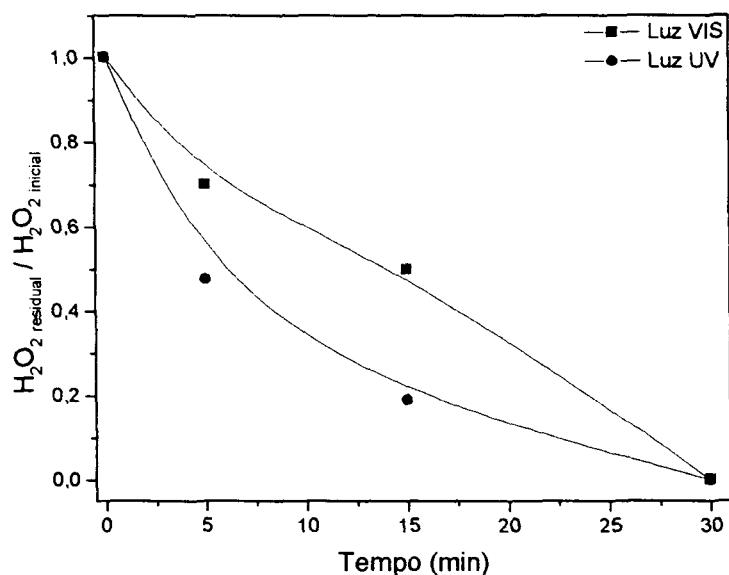
concentrações maiores de peróxido foram utilizadas (300mg.L^{-1}) em estudos posteriores.

FIGURA 40. ESTUDO CINÉTICO DO PROCESSO DE MINERALIZAÇÃO DO CORANTE AZUL QR-19 NO SISTEMA FOTO-FENTON ASSISTIDO POR RADIAÇÃO UV E VIS



NOTA: Corante: 300 mL, 50 mg.L^{-1} , pH 2, O_2 : 100 mL.min^{-1} , Fe^{+2} : 22 mg.L^{-1} , H_2O_2 : 100 mg.L^{-1} , Reator de irradiação externa

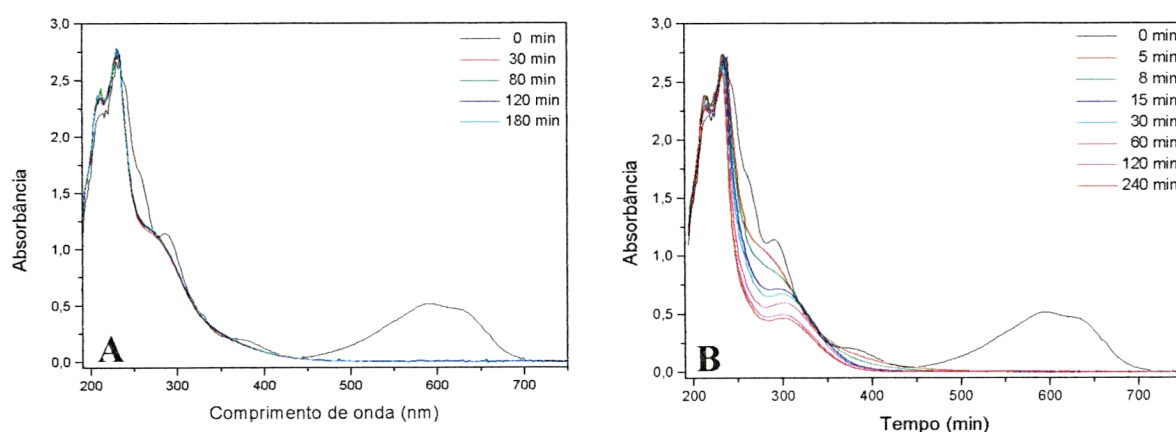
FIGURA 41. EVOLUÇÃO DO TEOR DE PERÓXIDO RESIDUAL DURANTE O TRATAMENTO FOTO-FENTON



NOTA: Corante: 300 mL, 50 mg.L^{-1} , pH 2, O_2 : 100 mL.min^{-1} , Fe^{+2} : 22 mg.L^{-1} , H_2O_2 : 100 mg.L^{-1} , Reator de irradiação externa

Utilizando-se maiores concentrações de H_2O_2 (300 mg.L^{-1}) e monitorando-se o processo por espectrofotometria UV-VIS, observou-se uma significativa queda na eficiência do processo de degradação de espécies que absorvem na região UV (Figura 42). Isto ocorreu, principalmente, devido ao excesso de radicais hidroxila gerados inicialmente, o que favorece a recombinação radical-radical reportada anteriormente (equação 4). Em função destes antecedentes, a concentração de H_2O_2 foi mantida em 100 mg.L^{-1} nos estudos posteriores.

FIGURA 42. MONITORAMENTO ESPECTROFOTOMÉTRICO DO PROCESSO DE DEGRADAÇÃO DO CORANTE AZUL QR 19 NO SISTEMA FENTON (A) E FOTO-FENTON (B) COM 300 mg.L^{-1} DE H_2O_2



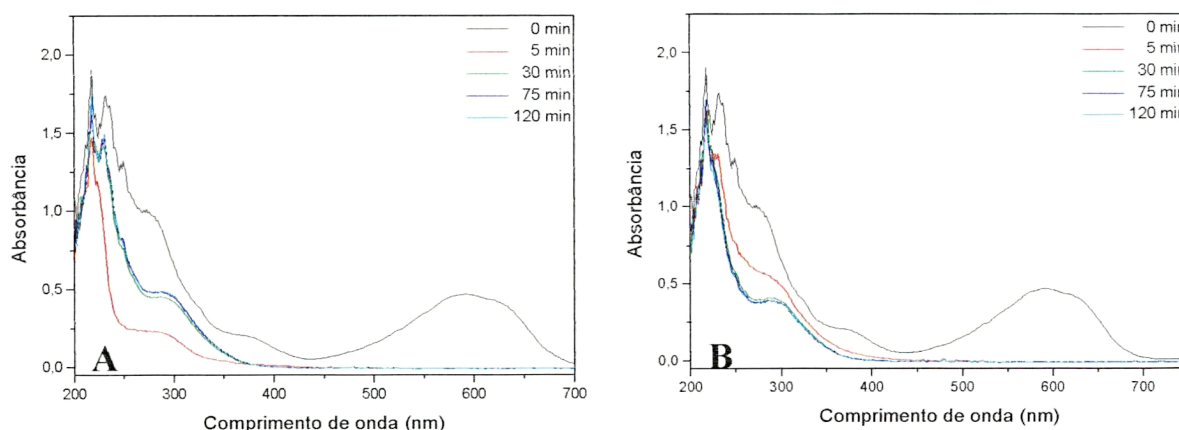
NOTA: Corante: 300 mL, 50 mg.L^{-1} , pH 2, O_2 : 100 mL.min^{-1} , Fe^{+2} : 22 mg.L^{-1} , H_2O_2 : 300 mg.L^{-1} , Reator de irradiação externa

VI.2.3.2. REATOR DE BATELADA COM SISTEMA DE IRRADIAÇÃO INTERNA

Verificada a elevada eficiência dos sistemas foto-Fenton (UV e VIS), novos estudos foram realizados com o objetivo de verificar o potencial do processo quando assistido por um sistema de irradiação interna. Para tal, a lâmpada foi inserida por meio de um bulbo de quartzo (radiação UV) e vidro Pyrex (radiação VIS). Utilizando-se espectroscopia UV-VIS como técnica de monitoramento, verificou-se uma rápida descoloração do corante modelo (azul QR-19), utilizando-se ambos tipos de

irradiação. No sistema com radiação UV observou-se um decaimento brusco da absorbância na região de 250 a 300 nm em tempos de reação da ordem de 5 min. Após este tempo, a absorbância aumentou e se estabilizou até o final da reação (Figura 43-A). No sistema com radiação VIS (Figura 43-B), a degradação das espécies que absorvem na região anteriormente citada foi mais lenta, o que não caracteriza uma baixa eficiência do sistema.

FIGURA 43. MONITORAMENTO ESPECTROFOTOMÉTRICO DO PROCESSO DE DEGRADAÇÃO DO CORANTE AZUL QR 19 NO SISTEMA FOTO-FENTON ASSISTIDO POR RADIAÇÃO UV (A) E VIS (B)

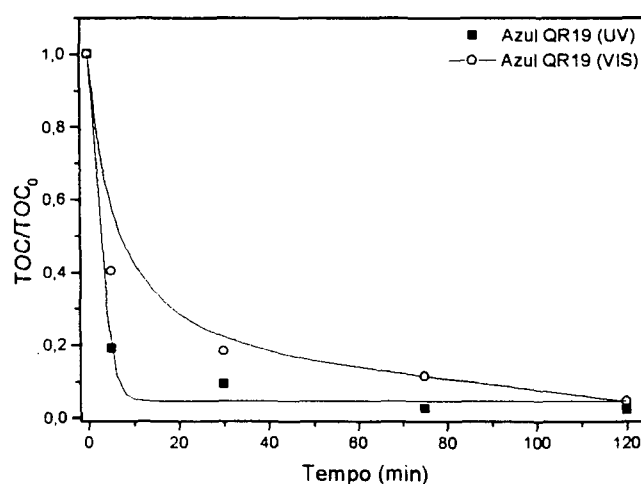


NOTA: Corante: 300 mL, 50 mg.L⁻¹, pH 2, O₂: 100 mL.min⁻¹, Fe⁺²: 22 mg.L⁻¹, H₂O₂: 100 mg.L⁻¹, Reator de irradiação interna

A análise de carbono orgânico total demonstrou que ambos os sistemas UV e VIS mostraram-se altamente eficientes para mineralizar os compostos em estudo (Figura 44). Nos primeiros 5 min de reação, o sistema assistido por radiação ultravioleta apresentou uma cinética de degradação mais favorável, como observado no monitoramento espectrofotométrico, apresentando mineralização de 80% contra 60% do sistema assistido por radiação visível; após 30 min de reação, esta diferença tornou-se inexpressiva e ao final do tratamento fotoquímico (120 min), mineralizações superiores a 95% foram obtidas em ambos os sistemas.

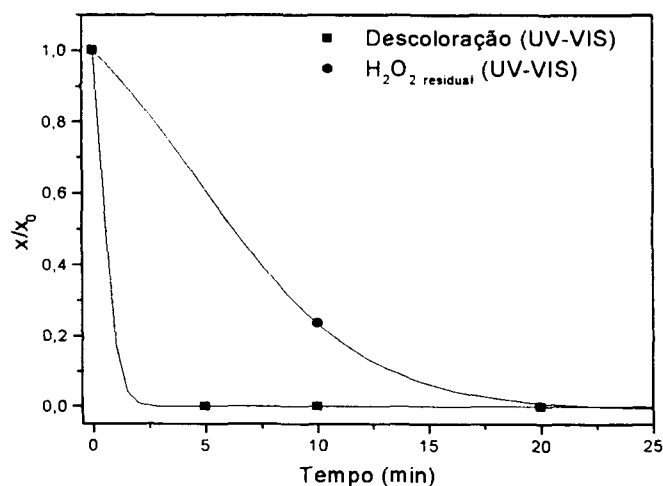
A favorável cinética de degradação, na presença de radiação UV e VIS, pode ser visualizada também na Figura 45. Em aproximadamente 5 min de reação, a cor associada ao composto estudado foi completamente removida e o consumo total do peróxido de hidrogênio foi verificado em tempos algo maiores (10 min).

FIGURA 44. ESTUDO CINÉTICO DO PROCESSO DE MINERALIZAÇÃO DO CORANTE AZUL QR 19 DURANTE O TRATAMENTO FOTO-FENTON ASSISTIDO POR RADIAÇÃO UV E VIS



NOTA: Corante: 300 mL, 50 mg.L⁻¹, pH 2, O₂: 100 mL.min⁻¹, Fe⁺²: 22 mg.L⁻¹, H₂O₂: 100 mg.L⁻¹ Reator de irradiação interna

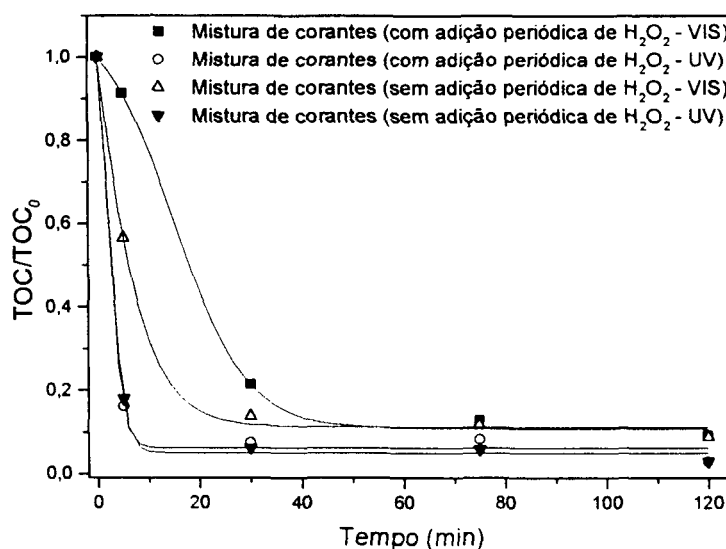
FIGURA 45. EVOLUÇÃO NO TEOR DE PERÓXIDO RESIDUAL E ESTUDO CINÉTICO DA DESCOLORAÇÃO DURANTE O TRATAMENTO FOTO-FENTON (UV e VIS)



NOTA: Corante: 300 mL, 50 mg.L⁻¹, pH 2, Fe⁺²: 22 mg.L⁻¹, H₂O₂: 100 mg.L⁻¹, O₂: 100 mL.min⁻¹, Reator de irradiação interna

Constatado o rápido consumo de peróxido de hidrogênio durante o decorrer da reação, decidiu-se estudar o efeito de um sistema de adições sucessivas do agente oxidante, em alíquotas correspondentes a uma concentração final de 100 mg.L⁻¹. O estudo, realizado com uma mistura de 4 corantes reativos e monitorado através do teor de carbono orgânico total (Figura 46), demonstrou que a adição periódica de peróxido não provoca nenhuma melhora significativa no processo de mineralização. Pelo contrário, uma notória diminuição foi verificada no processo assistido por radiação visível. Paralelamente, este estudo permitiu confirmar as poucas diferenças que o tipo de radiação induz na eficiência do processo.

FIGURA 46. ESTUDO CINÉTICO NO PROCESSO DE MINERALIZAÇÃO DA MISTURA DE CORANTES: AZUL QR19, PRETO REATIVO 5, LARANJA REATIVO 16 E AMARELO REATIVO 2 NO SISTEMA FOTO-FENTON ASSISTIDO POR RADIAÇÃO UV E VIS COM ADIÇÕES ÚNICA E SUCESSIVAS DE H₂O₂

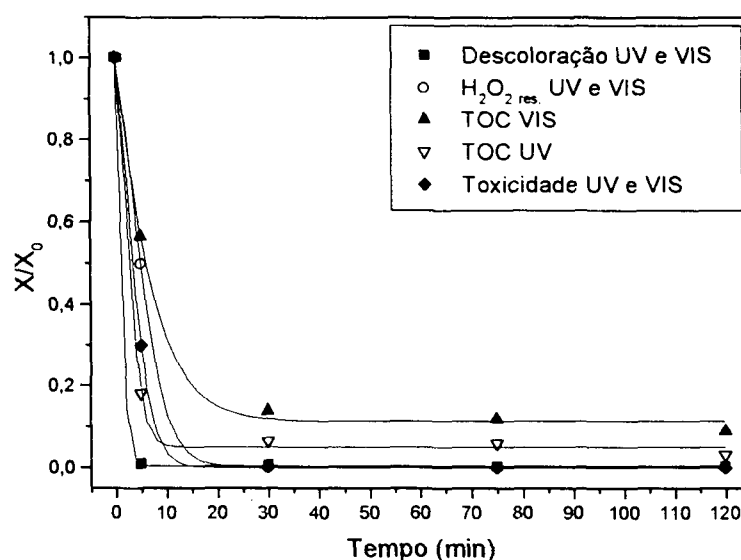


NOTA: 300mL, 50 mg.L⁻¹, pH 2, Fe⁺²: 22 mg.L⁻¹, H₂O₂: 100 mg.L⁻¹, O₂: 100 mL.min⁻¹, Reator de irradiação interna

Após constatar que as adições periódicas de peróxido de hidrogênio não aumentaram a eficiência do processo, estudos foram realizados com um monitoramento mais amplo, abrangendo aspectos de descoloração, peróxido, carbono orgânico total e toxicidade aguda, utilizando uma mistura de corantes

contendo azul QR 19, preto reativo 5, laranja reativo 16 e amarelo reativo 2, nas condições otimizadas (pH: 2; Fe^{+2} : 22 mg.L^{-1} ; H_2O_2 : 100 mg.L^{-1} ; O_2 : 100 mL.min^{-1}). Os resultados demonstraram que ambos os sistemas, UV e VIS, apresentaram descolorações completas em tempo de reação inferiores a 10 min. O peróxido de hidrogênio foi totalmente consumido nos primeiros 20 min de reação, tempo em que a toxicidade aguda também tendeu a zero. O monitoramento de carbono orgânico total demonstra que o comportamento cinético de degradação da mistura de corantes foi semelhante aos resultados obtidos na cinética de degradação do corante azul QR 19; portanto, nos primeiros 5 min da reação, a cinética de mineralização para o sistema que envolve radiação UV foi mais favorável (redução de 80%, contra 40% do sistema operado com radiação VIS). Como observado anteriormente, esta diferença foi inexpressiva nos primeiros 30 min de reação, onde a mineralização é superior a 80% em ambos os sistemas, mas no final da reação (120 min), mineralizações superiores a 90% (Figura 47) foram obtidas.

FIGURA 47. CINÉTICA DE DESCOLORAÇÃO, MONITORAMENTO NO TEOR DE PERÓXIDO RESIDUAL, CARBONO ORGÂNICO TOTAL E TOXICIDADE AGUDA DA MISTURA DE CORANTES NO REATOR DE IRRADIAÇÃO INTERNA PARA O SISTEMA FOTO-FENTON (UV E VIS)



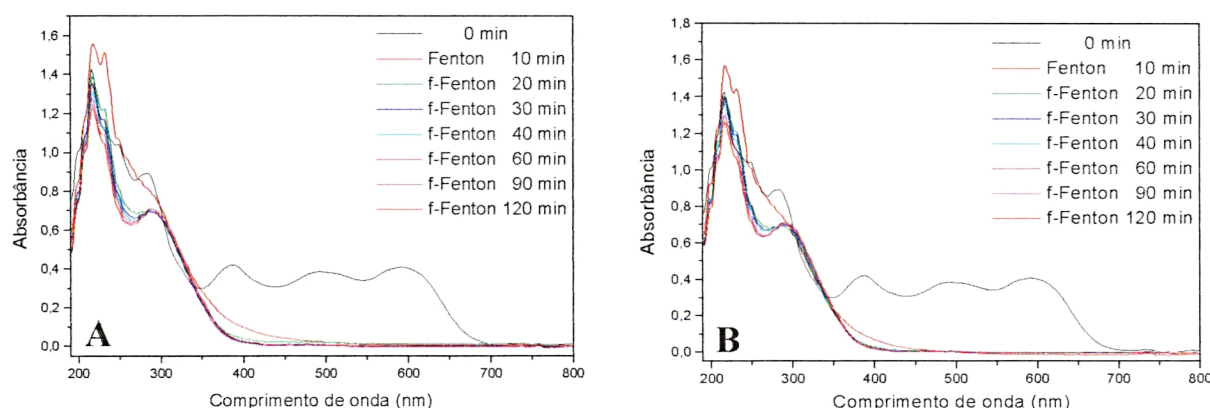
NOTA: Mistura de corantes: Azul QR19, Preto reativo 5, Laranja reativo 16, Amarelo reativo 2 300mL, 50 mg.L^{-1} , pH 2, Fe^{+2} : 22 mg.L^{-1} , H_2O_2 : 100 mg.L^{-1} , O_2 : 100 mL.min^{-1} , Reator de irradiação interna

VI.2.3.3. REATOR DE BATELADA COM RECIRCULAÇÃO E SISTEMA DE IRRADIAÇÃO INTERNA

Interessados em verificar todo o potencial dos processos em estudo (Fenton e foto-Fenton), estudos cinéticos de degradação da mistura de corantes foram investigados no reator com recirculação, utilizando-se as condições anteriormente otimizadas.

Inicialmente, os reagentes foram homogeneizados no reservatório externo, caracterizando desta forma, nos primeiros 10 min de reação, apenas o sistema Fenton (equação 5). Monitorando-se o processo por espectroscopia UV-VIS (Figura 48), foi possível constatar que houve degradação extremamente rápida das espécies que absorvem na região do visível. No entanto, para uma eficiente remoção das espécies que absorvem na região de 290 nm (estruturas benzenóides), fez-se necessário o uso de um sistema foto-Fenton. Também foi possível constatar que, após 20 min de reação, houve uma estabilidade nas bandas de absorção na região de 250 a 300nm.

FIGURA 48. MONITORAMENTO ESPECTROFOTOMÉTRICO DO PROCESSO DE DEGRADAÇÃO DA MISTURA DE CORANTES NO SISTEMA FENTON E FOTO-FENTON ASSITIDO POR RADIAÇÃO INTERNA UV (A) E VIS (B)



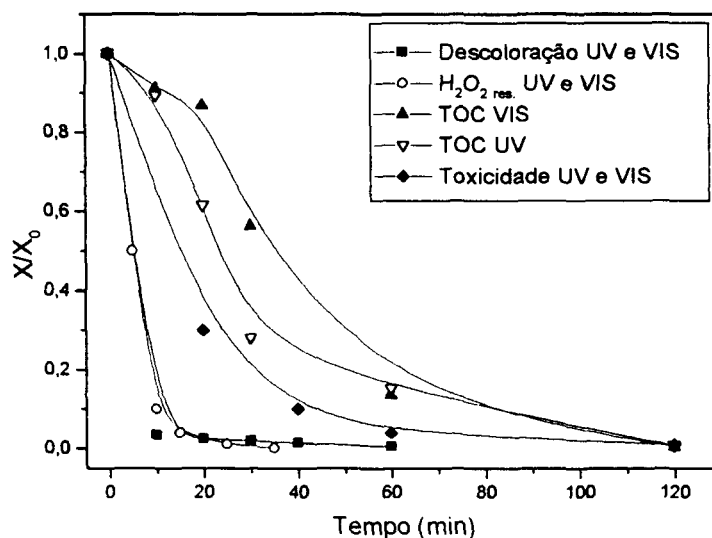
NOTA: Mistura de Corantes: Azul QR19, Preto reativo 5, Laranja reativo 16, Amarelo reativo 2
20 L, 50 mg.L⁻¹, pH 2, Fe⁺²: 22 mg.L⁻¹, H₂O₂: 100 mg.L⁻¹, O₂: 100 mL.min⁻¹,

O monitoramento do teor de peróxido residual, descoloração, toxicidade aguda e carbono orgânico total (Figura 49), demonstrou que no intervalo de tempo de 10 min (sistema Fenton), todo o peróxido de hidrogênio foi consumido e a cinética de descoloração foi muito favorável e independente da radiação; a toxicidade aguda diminuiu 70% e houve mineralização de aproximadamente 10%. Os resultados obtidos foram altamente relevantes, pois demonstraram a extrema importância da continuidade do tratamento fotoquímico por tempos maiores, garantindo não apenas a descoloração, mas também a inexistência de subprodutos de degradação que apresentem toxicidade mais elevada que o composto de partida.

Após os 10 min iniciais da reação (dentro do reservatório externo), a mistura de corantes começou a recircular no sistema, demorando aproximadamente 10 min dentro do reator fotoquímico. Uma amostra foi coletada, e neste intervalo de tempo (20 min), em que o processo foto-Fenton esteve em sua plenitude, o monitoramento de carbono orgânico total demonstrou que houve mineralização de aproximadamente 40% para o sistema assistido por radiação ultravioleta e pouca diferença foi observada para o sistema com radiação visível. Como observado nos experimentos anteriores, nos tempos finais de reação, esta diferença inexistiu, obtendo-se mineralização superior a 95% em 120 min de reação em ambos os sistemas.

Devido a legislação permitir que sejam emitidos efluentes com concentrações máximas de ferro total e Fe^{+2} de apenas 30 e 15 mg.L^{-1} , respectivamente, a determinação das concentrações de Fe^{+2} e Fe^{+3} é um aspecto importante a ser observado.^{27,62}

FIGURA 49. CINÉTICA DE DESCOLORAÇÃO, MONITORAMENTO NO TEOR DE PERÓXIDO RESIDUAL, CARBONO ORGÂNICO TOTAL E TOXICIDADE AGUDA DA MISTURA DE CORANTES NO REATOR DE RECIRCULAÇÃO PARA O SISTEMA FOTO-FENTON (UV E VIS)



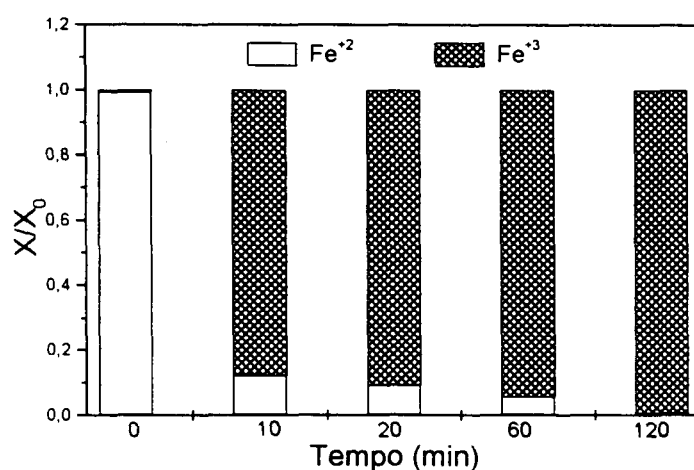
NOTA: Mistura de Corantes: Azul QR19, Preto reativo 5, Laranja reativo 16, Amarelo reativo 2
20 L, 50 mg.L⁻¹, pH 2, Fe⁺²: 22 mg.L⁻¹, H₂O₂: 100 mg.L⁻¹, O₂: 100 mL.min⁻¹, Reator de recirculação com irradiação interna

Na cinética realizada no reator de recirculação com a mistura de corantes, o monitoramento espectrofotométrico (o-fenantrolina) determinou que a concentração em Fe⁺² inicialmente correspondeu a uma porcentagem superior a 99% (~22 mg.L⁻¹) e, nos primeiros 10 min de reação, esta porcentagem foi reduzida para 10% (~2 mg.L⁻¹) (Figura 50).

Neste intervalo de tempo (10 min), o sistema não está sendo irradiado e a oxidação do ferro tende a ser mais favorável por estar ocorrendo apenas o processo Fenton (equação 5). O decaimento brusco na concentração de Fe⁺² ocorreu devido a sua oxidação ser cineticamente favorecida na presença de peróxido de hidrogênio (equação 15). No sistema foto-Fenton o ciclo catalítico se completa *via* redução do Fe⁺³ (equação 16). Teoricamente, a radiação e o rápido consumo de peróxido de hidrogênio favorecem o aumento na concentração de Fe⁺² ao final da reação. No entanto, isto não foi observado neste monitoramento. Esta discrepância pode ter

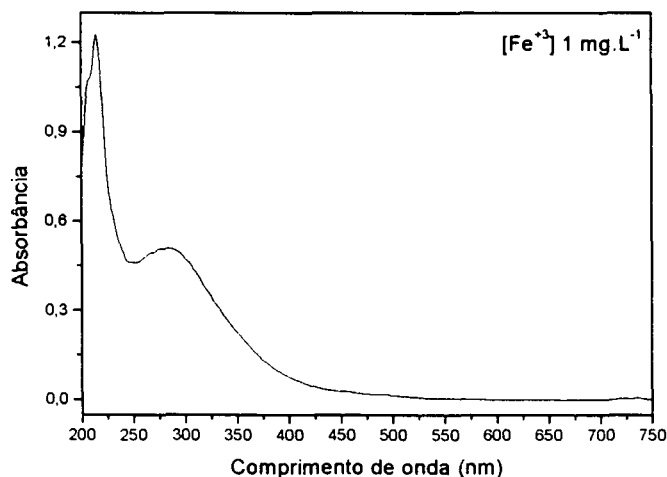
sido favorecida pelo fato das determinações de $\text{Fe}^{+2/+3}$ terem sido realizadas um dia após a coleta de amostras. Provavelmente, as condições em que as amostras foram estocadas favoreceram a oxidação do Fe^{+2} .

FIGURA 50. DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO Fe^{+2} E Fe^{+3} NA DEGRADAÇÃO DA MISTURA DE CORANTES NO REATOR DE RECIRCULAÇÃO PARA O SISTEMA FOTO-FENTON



NOTA: Mistura de Corantes: Azul QR19, Preto reativo 5, Laranja reativo 16, Amarelo reativo 2
20 L, 50 mg.L⁻¹, pH 2, Fe^{+2} : 22 mg.L⁻¹, H_2O_2 : 100 mg.L⁻¹, O_2 : 100 mL.min⁻¹, Reator de recirculação com irradiação interna

Determinadas as concentrações de Fe^{+2} e Fe^{+3} em solução, foram preparadas soluções de concentrações conhecidas de ambos os sais, e pelo monitoramento espectrofotométrico UV-VIS, pode-se observar que o Fe^{+2} , mesmo em concentrações máximas na solução (~22 ppm), não absorveu na região do ultravioleta. No entanto, para concentrações mínimas de Fe^{+3} (1 mg.L⁻¹), ver Figura 51, foi possível constatar uma forte absorção na região de 250 a 350 nm, região onde, nos experimentos anteriores, observou-se estabilidade da reação durante o tratamento foto-Fenton.

FIGURA 51. SINAL ESPECTROFOTOMÉTRICO DE Fe^{+3} EM SOLUÇÃO

Após estas constatações e analisando novamente os resultados obtidos nos estudos preliminares de otimização do sistema Fenton e foto-Fenton, observou-se que após 20 min de reação a banda na região entre 250 e 350 nm, corresponde a concentração de Fe^{+3} em solução formado pela oxidação do Fe^{+2} .

No monitoramento espectrofotométrico UV-VIS do corante azul QR 19 (Figura 43-A), observou-se um decaimento brusco da banda na região 250 a 350 nm nos 5 min iniciais da reação e, posteriormente há um aumento de absortividade molar nesta região. Neste mesmo intervalo de tempo o monitoramento de carbono orgânico total (Figura 44), demonstrou que ocorreu mineralização de 80% do corante azul QR 19. Esta observação foi de fundamental importância, demonstrando que para se monitorar a degradação dos substratos, quando assistido pelo processo Fenton e foto-Fenton, faz-se necessário as análises de carbono orgânico total ou demanda química de oxigênio, visto que no monitoramento espectrofotométrico UV-VIS a banda correspondente a absorção do Fe^{+3} , sobrepõe as bandas referentes a degradação do substrato na região de 250 a 350 nm.

Todos os estudos apresentados, nos diversos sistemas, demonstraram elevada eficiência para degradar os corantes reativos em estudo, fato de especial

interesse pois os processos convencionais de tratamentos dos efluentes têxteis atendem apenas às exigências referentes à remoção da matéria orgânica biodegradável, expressa pelo parâmetro DBO. Os resultados obtidos demonstraram, com os substratos modelo azul QR 19 e mistura de corantes, mineralizações superiores a 95%, em tempos de reação relativamente curtos (Tabela 8). Foi também possível observar que o tempo necessário para completa descoloração e mineralização é diretamente associado ao rendimento quântico dos reatores, seus respectivos volumes e concentração dos substratos.

Como os sistemas com radiação externa (SE) foram utilizados para otimizar cada processo, todos os estudos preliminares foram realizados nas condições menos favoráveis, com exceção do processo UV/H₂O₂, que foi otimizado com o reator da UMEX ativado por microondas. As condições otimizadas nos estudos preliminares foram testadas nos reatores com sistema de radiação interna e a relação entre as variáveis (concentração, pH, massa de semiconductor, entre outras) mantiveram a mesma eficiência quando empregadas no tratamento de volumes consideravelmente maiores.

Na fotocatalise heterogênea, em que o sistema sofreu irradiação externa, descolorações foram obtidas em tempos máximos de reação de 90 min. Porém, este parâmetro foi reduzido para 30 min quando o sistema foi irradiado internamente (SI) utilizando o mesmo substrato modelo (azul QR 19). Por outro lado, o tratamento de uma mistura de corantes reativos, contendo grupos cromóforos antraquinona, mono e di azo, exigiu um tempo máximo para completa descoloração de aproximadamente 10 min, sendo que mineralizações superiores a 95% foram obtidas em tempos de reação da ordem de 120 min.

No sistema UV/H₂O₂, utilizando-se o reator UMEX[®] ativado por microondas, descolorações completas foram obtidas em apenas 45 segundos de reação, enquanto que, para índices de mineralização superiores a 95%, foram necessárias apenas 3 min de reação. Nos demais reatores (sistema de irradiação interna), foram necessários aproximadamente 150 min de reação para se obter índices de mineralização satisfatórios (> 90%).

Especial destaque deve ser dado ao processo foto-Fenton assistido por radiação ultravioleta ou visível, no reator de recirculação (20L), descolorações foram obtidas em tempos máximos de reação de 10 min, com mineralizações superiores a 95% em tempos relativamente curtos (≤ 120 min). A possibilidade de se utilizar reatores com luz visível também pode reduzir consideravelmente os custos de implementação do sistema em escala industrial, podendo o mesmo ser inclusive associado ao uso da radiação solar.

TABELA 8. DEMONSTRATIVO DOS ESTUDOS CINÉTICOS DE DESCOLORAÇÃO E MINERALIZAÇÃO DOS PROCESSOS FOTOQUÍMICOS: HETEROGÊNEOS E HOMOGÊNEOS EMPREGADOS NA DEGRADAÇÃO DO CORANTE AZUL QR 19 E DA MISTURA DE CORANTES CONTENDO AZUL QR19, PRETO REATIVO 5, LARANJA REATIVO 16, AMARELO REATIVO 2

Condições experimentais	Reator	Substrato	¹ Descoloração	² Mineralização
Fotocatálise Heterogênea				
TiO ₂ : 50 mg; pH: 6 O ₂ : 100 mL.min ⁻¹	³ SE – 0,075 L	Azul QR 19	90 minutos	-
TiO ₂ : 200 mg; pH: 5,4 O ₂ : 100 mL.min ⁻¹	⁴ SI – 0,3 L	Azul QR 19	30 minutos	120 minutos
		Mistura de corantes	10 minutos	120 minutos
UV-H ₂ O ₂				
H ₂ O ₂ : 300 mg.L ⁻¹ ; pH: 5,4 O ₂ : 100 mL.min ⁻¹	⁵ UMEX– 0,015 L	Azul QR 19	45 segundos	180 segundos
	SI – 0,3 L	Azul QR 19	45 minutos	60 minutos
		Mistura de corantes	30 minutos	120 minutos
	⁶ RC – 20 L	Azul QR 19	120 minutos	240 minutos
		Mistura de corantes	90 minutos	240 minutos
	Fenton			
Fe ⁺² : 22 mg.L ⁻¹ ; pH: 2; O ₂ : 100 mL.min ⁻¹ ; H ₂ O ₂ : 100 mg.L ⁻¹	0,3 L	Azul QR 19	10 minutos	210 minutos (TOC 45%)
Foto-Fenton (VIS)				
Fe ⁺² : 22 mg.L ⁻¹ ; pH: 2; O ₂ : 100 mL.min ⁻¹ ; H ₂ O ₂ : 100 mg.L ⁻¹	SE – 0,3 L	Azul QR 19	5 minutos	240 minutos
	SI – 0,3 L	Azul QR 19	< 5 minutos	120 minutos
		Mistura de corantes	< 5 minutos	75 minutos
	RC – 20 L	Mistura de corantes	10 minutos	120 minutos
Foto-Fenton (UV)				
Fe ⁺² : 22 mg.L ⁻¹ ; pH: 2; O ₂ : 100 mL.min ⁻¹ ; H ₂ O ₂ : 100 mg.L ⁻¹	SE – 0,3 L	Azul QR 19	5 minutos	240 minutos
	SI – 0,3 L	Azul QR 19	< 5 minutos	75 minutos
		Mistura de corantes	< 5 minutos	30 minutos
	RC – 20 L	Mistura de corantes	10 minutos	120 minutos

(1) Tempo de máxima descoloração

(2) Tempo necessário para ~95% de mineralização

(3) Reator com sistema de irradiação externa

(4) Reator com sistema de irradiação interna

(5) Sistema não oxigenado

(6) Reator com recirculação e irradiação interna

VII.1. EFLUENTE TÊXTIL

Verificada a elevada eficiência dos processos propostos em degradar os substratos modelos (corantes reativos), os processos oxidativos homogêneos (UV- H_2O_2 , Fenton e foto-Fenton) foram empregados na degradação de efluentes têxteis, fornecidos por uma indústria têxtil de Santa Catarina, que utiliza para tratamento de seus efluentes processos biológicos (lodo ativado), seguido de físico-químico (floculação, precipitação e decantação). Em ambas etapas do tratamento há acúmulo excessivo de lodo.

Antes de realizar os estudos de otimização para tratamento do efluente têxtil, realizaram-se alguns estudos preliminares de caracterização de parâmetros relevantes para posterior monitoramento. A Tabela 9 demonstra que a DQO do efluente bruto é superior a $1100 \text{ mg O}_2\cdot\text{L}^{-1}$ e, após o tratamento empregado pela indústria, há uma redução da DQO de aproximadamente 50%. Reduções pouco significativas se observam na concentração de cloretos ($640 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ para $530 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) e o pH varia de acordo com o tipo de corante, oscilando entre 4 e 9 para os corantes reativos. O pH do efluente utilizado neste estudo esteve entre 7 e 7,5.

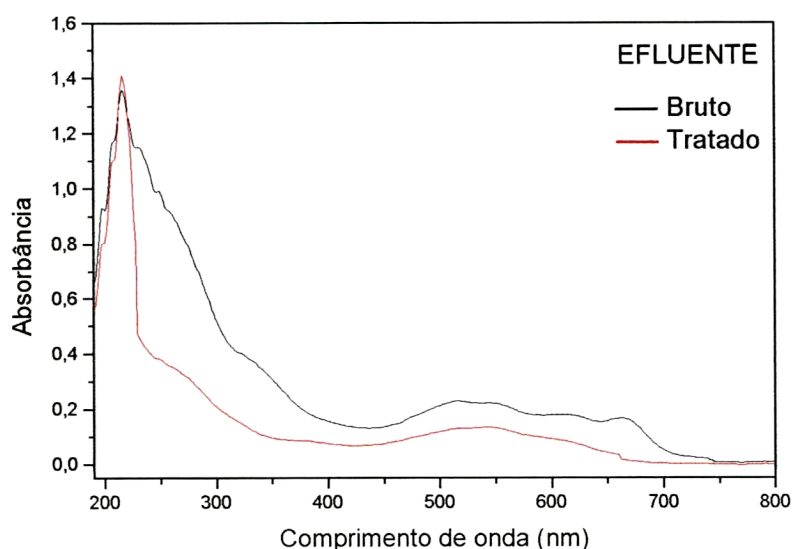
TABELA 9. CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE BRUTO E TRATADO VIA PROCESSOS BIOLÓGICOS (LODO ATIVADO) E FÍSICO-QUÍMICO DE UMA INDÚSTRIA TÊXTIL DE SANTA CATARINA

Efluente	DQO ($\text{mg O}_2\cdot\text{L}^{-1}$)	Cloretos ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	pH
Bruto	1.160	640	7,2
Tratado	530	530	7,4

O monitoramento espectrofotométrico UV-VIS dos efluentes bruto e tratado (Figura 52), demonstrou que o efluente bruto apresenta forte coloração, devido à presença de espécies que absorvem na região do visível e alta concentração de compostos aromáticos que absorvem fortemente na região de 290 nm. Após o

tratamento biológico e físico-químico, as espécies que absorvem na região do visível ainda permaneceram, bem como as espécies que absorvem na região do ultravioleta, não são degradadas satisfatoriamente, demonstrando a ineficiência dos processos empregados.

FIGURA 52. ESPECTRO UV-VIS DO EFLUENTE TÊXTIL BRUTO (—) E TRATADO (—)



NOTA: Efluente têxtil tratado *via* processos biológicos (lodo ativado) e físico-químicos

VII.1.1. EFLUENTE TRATADO VIA PROCESSOS BIOLÓGICOS E FÍSICO-QUÍMICOS

Entre as diversas formas de tratamento de efluentes têxteis (físico, químicos e biológicos), o sistema de lodo ativado é um dos mais utilizados nas rotinas de remediação. Este sistema consiste basicamente em lagoas aeradas, onde o efluente é submetido à oxidação por microorganismos que aceleram o processo de degradação. Contudo, a remoção da cor mostra-se ineficiente, necessitando que as indústrias combinem estes processos a processos físico-químicos, que na sua maioria consistem em floculação, precipitação e decantação. Mesmo após estes tratamentos, grande parte da matéria orgânica recalcitrante permanece nos

efluentes e são descartadas nos rios, gerando prejuízos incalculáveis à biota aquática. O lodo gerado, em ambas etapas de tratamento, ficam contaminados e a disposição final dos mesmos é problemática, não podendo ser utilizados facilmente em outros processos.²⁴

Os processos oxidativos avançados podem ser associados a estes tratamentos como polimento final, mineralizando os compostos recalcitrantes, ou mesmo fazendo parte das etapas iniciais do tratamento, facilitando desta forma o trabalho dos microorganismos e garantindo que os lodos não sejam contaminados pela adsorção de corantes.⁶⁶

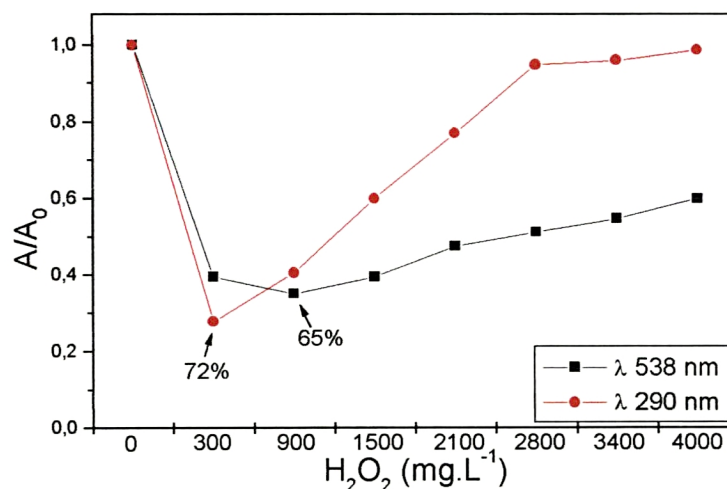
VII.1.1.1. SISTEMA UV/H₂O₂

VII.1.1.1.1. REATOR ATIVADO POR MICROONDAS

Com o objetivo de testar os processos anteriormente estudados em efluentes reais, amostras de efluentes têxteis tratadas pelos processos biológicos e físico-químicos foram coletadas e após breve caracterização (Tabela 9), estudos preliminares de otimização com o reator ativado por microondas foram realizados, objetivando verificar qual a melhor concentração de peróxido de hidrogênio para degradar os compostos recalcitrantes que permaneceram após o tratamento, visto que a DQO foi reduzida em ~50%. Portanto, o que permaneceu foram substâncias não-biodegradáveis e/ou substâncias que necessitariam de um tempo maior de retenção na estação de tratamento.

O monitoramento espectrofotométrico UV-VIS, nas regiões de máxima absorbância no visível (538 nm) e ultravioleta (290 nm), demonstraram que concentrações entre 300 e 900 mg.L⁻¹ são requeridas para degradar aproximadamente 70% das espécies que absorvem nas regiões anteriormente citadas, em apenas 3s de reação (Figura 53).

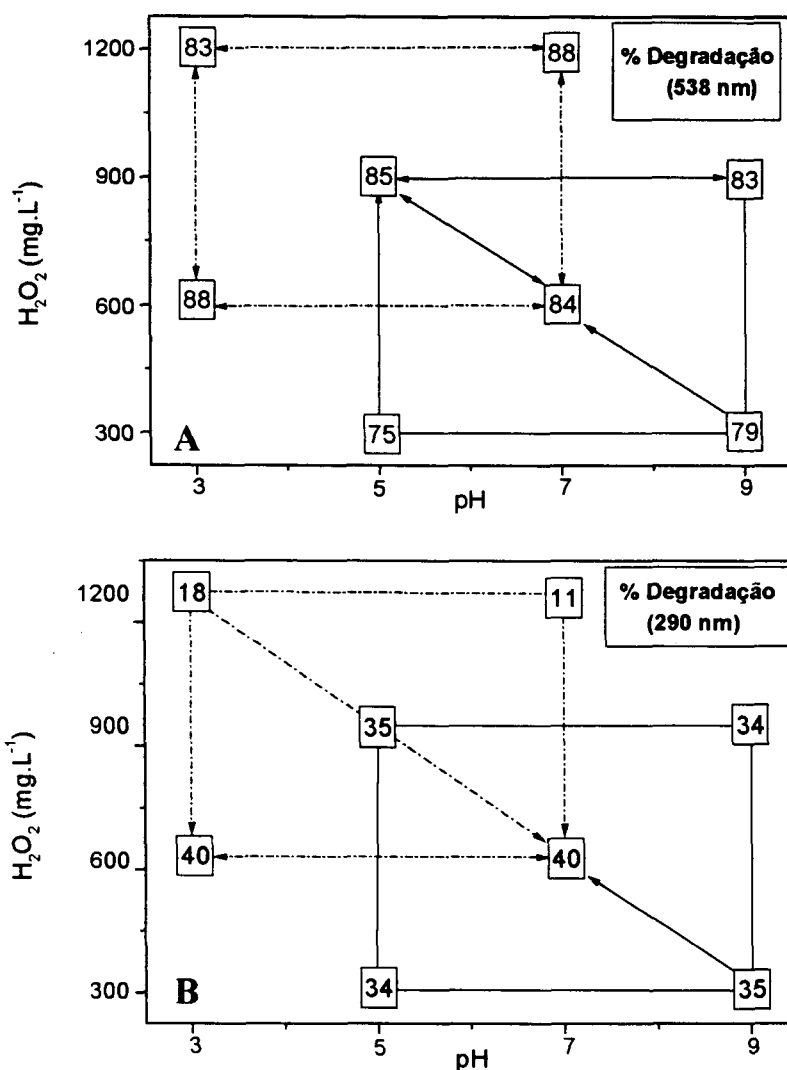
FIGURA 53. EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE H_2O_2 NA DEGRADAÇÃO DO EFLUENTE TRATADO



NOTA: 15 mL, tempo de reação: 3 s, Reator ativado por microondas

Após os estudos preliminares, um planejamento fatorial 2^2 com ponto central foi realizado para otimizar a concentração de peróxido e pH. A interpretação geométrica (Figura 54) dos resultados obtidos demonstraram que degradações superiores a 80% são obtidas quando se empregam concentrações entre 600 e 900 mg.L⁻¹ e que, nos tempos de reação praticados (3 s), o parâmetro pH pouco influenciou na degradação das espécies que absorvem na região de 538 nm e 290 nm (Figura 54-A e B). Novos pontos do planejamento fatorial foram então estudados, respeitando a tendência do vértice superior esquerdo. A análise destes novos resultados demonstrou que, quando se empregam concentrações superiores a 900 mg.L⁻¹, não há ganhos expressivos na degradação das espécies que absorvem na região do visível e há uma perda significativa, de aproximadamente 40 pontos percentuais, na degradação das espécies que absorvem na região do ultravioleta.

FIGURA 54. INTERPRETAÇÃO GEOMÉTRICA DA DEGRADAÇÃO DO EFLUENTE TÊXTIL TRATADO EM FUNÇÃO DO pH E DA CONCENTRAÇÃO DE H_2O_2



NOTA: 15 mL, tempo de reação: 3 s, Reator ativado por microondas

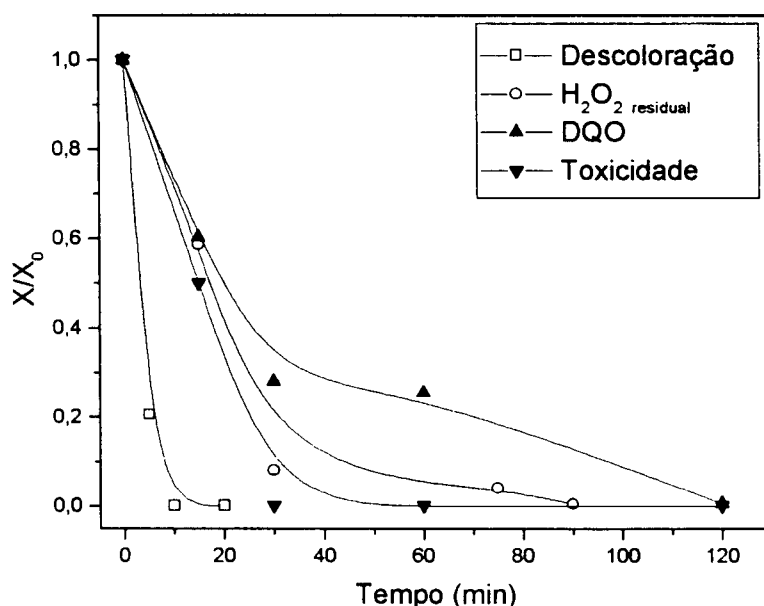
VII.1.1.1.2. REATOR DE BATELADA COM SISTEMA DE IRRADIAÇÃO INTERNA

Face aos resultados obtidos com o reator ativado por microondas, estudos cinéticos foram realizados no reator de irradiação interna utilizando concentração de 600 mg.L^{-1} de H_2O_2 e pH 7,4 (pH inicial do efluente), condições referentes ao ponto central do primeiro planejamento fatorial.

Os estudos cinéticos (Figura 55) demonstram que descolorações completas são obtidas em tempos de reação de apenas 10 min. O peróxido de hidrogênio foi

totalmente consumido em 90 min e ao final da reação (120 min), a DQO e a toxicidade tenderam a zero. Estes resultados foram de extrema importância, pois garantiram a inexistência de compostos tóxicos e recalcitrantes em tempos de reação relativamente curtos (horas).

FIGURA 55. CINÉTICA DE DESCOLORAÇÃO, MONITORAMENTO NO TEOR DE PERÓXIDO RESIDUAL, DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO E TOXICIDADE AGUDA DO EFLUENTE TÊXTIL TRATADO UTILIZANDO-SE PROCESSO UV/H₂O₂ NO REATOR DE IRRADIAÇÃO INTERNA



NOTA: Efluente: 300 mL, pH 7,4, H₂O₂: 600 mg.L⁻¹, O₂: 100 mL.min⁻¹

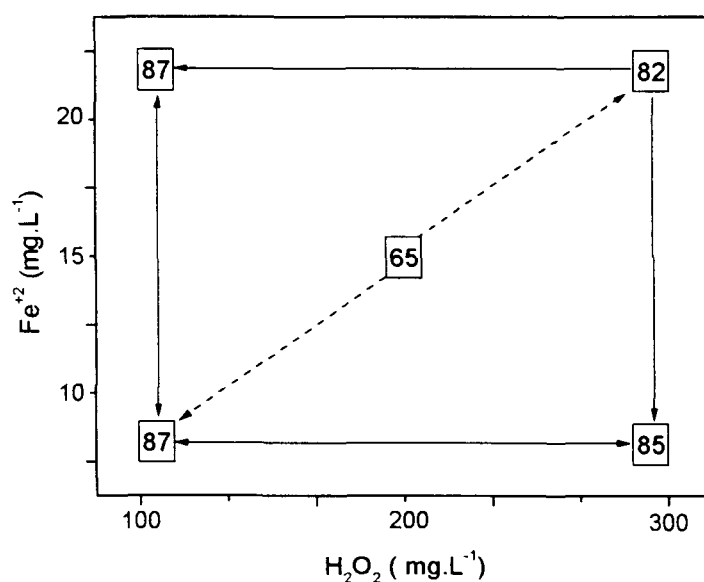
VII.1.1.2. SISTEMA FOTO-FENTON

VII.1.1.2.1. REATOR DE BATELADA COM SISTEMA DE IRRADIAÇÃO EXTERNA

Embora muito se tenha estudado sobre os processos oxidativos avançados, é importante salientar a importância dos estudos preliminares de otimização para cada substrato, lembrando que não existe uma fórmula mágica que indique as condições ideais para o máximo de eficiência do processo. Cada substrato interage de forma diferente podendo apresentar efeitos sinérgicos, antagônicos, neutros ou aditivos. Visando obter o máximo de eficiência dos processos com o menor consumo de

reagentes, para se tratar o efluente que passou pelo tratamento biológico e físico-químico, fez-se necessário novos estudos preliminares de otimização para o sistema foto-Fenton. No reator com irradiação externa, utilizando luz visível e monitorando-se via espectrofotometria UV-VIS nas região de máxima absorbância do visível (516 nm) e na região de absorbância dos aromáticos (290 nm), em tempos de reação da ordem de 5 min foi observado degradações superiores a 80%, com exceção do ponto central (Figura 56), o que possivelmente não indique uma baixa eficiência do sistema. Todas as amostras foram filtradas antes de serem analisadas e como o intervalo de tempo entre cada análise era relativamente curto, no momento de filtragem o material particulado pode ter permeado a membrana, aumentando a opacidade do meio e indicando uma baixa degradação.

FIGURA 56. INTERPRETAÇÃO GEOMÉTRICA DA % DESCOLORAÇÃO DO EFLUENTE TÊXTIL TRATADO EM FUNÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE H_2O_2 E Fe^{+2} NO SISTEMA FOTO-FENTON COM IRRADIAÇÃO EXTERNA



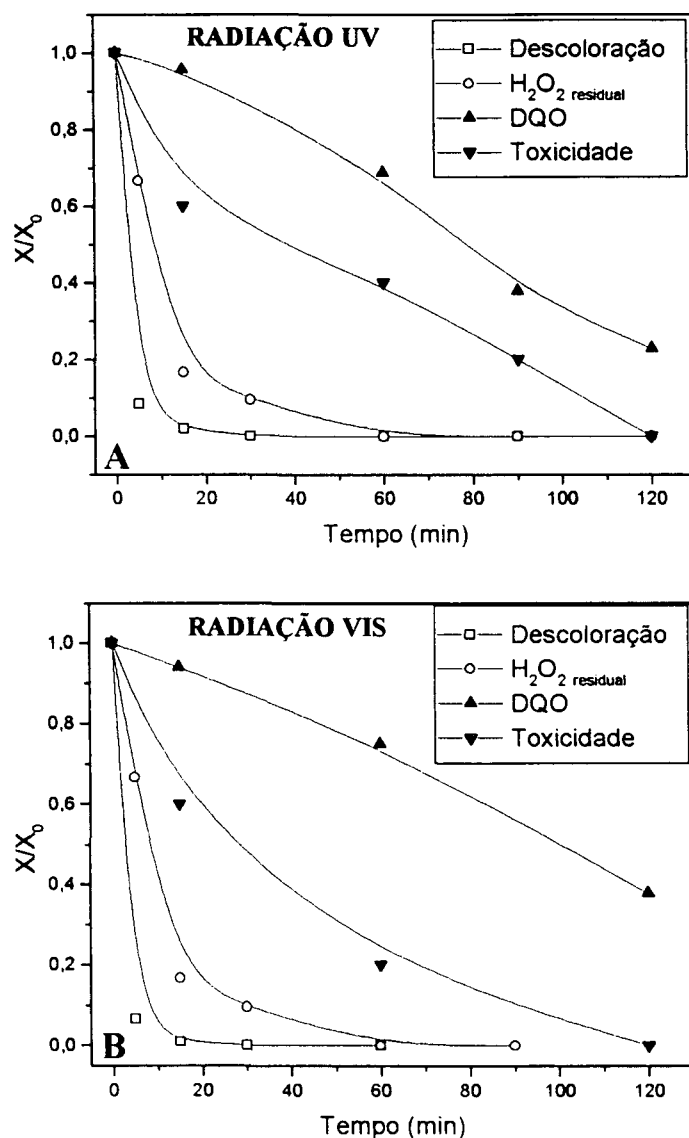
Nota: Efluente têxtil tratado: 90 mL, tempo de reação: 5 min, O_2 : 100 mL.min⁻¹

VII.1.1.2.2. REATOR DE BATELADA COM SISTEMA DE IRRADIAÇÃO INTERNA

Devido ao sistema com irradiação externa ter apresentado boa eficiência em descolorir o efluente num espaço de tempo curto (5 min), as cinéticas de degradação foram realizadas no reator de irradiação interna (300 mL) com oxigenação e resfriamento externo, nas menores concentrações de Fe^{+2} e H_2O_2 estudadas, 10 mg.L^{-1} e 100 mg.L^{-1} , respectivamente.

As Figuras 57-A e B demonstram que a descoloração independe da fonte de radiação, sendo observadas descolorações completas em tempo de reação inferiores a 20 min. O peróxido foi totalmente consumido em 60 min e a toxicidade aguda tendeu a zero, decaindo consideravelmente na primeira hora de reação (80%). As análises da DQO demonstraram que para o sistema assistido por radiação UV, houve uma redução superior a 80% contra 60% do sistema assistido por radiação visível. Esta diferença possivelmente se deve ao fato de que os compostos gerados não apresentam as mesmas características e alguns fragmentos não são passíveis de oxidação química. Para tanto seria necessária uma análise de carbono orgânico total via combustão catalítica para verificar a real diferença na eficiência dos processos. Contudo, os resultados obtidos são altamente relevantes, visto que toda coloração foi removida, a matéria orgânica remanescente não apresentou maior toxicidade e a DQO corresponde a valores inferiores a 200 $\text{mg O}_2.\text{L}^{-1}$ em ambos os sistemas, UV e VIS.

FIGURA 57. CINÉTICA DE DESCOLORAÇÃO, MONITORAMENTO NO TEOR DE PERÓXIDO RESIDUAL, DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO E TOXICIDADE AGUDA DO EFLUENTE TÊXTIL TRATADO NO SISTEMA FOTO-FENTON ASSISTIDO POR RADIAÇÃO UV (A) E VIS (B) NO REATOR DE IRRADIAÇÃO INTERNA

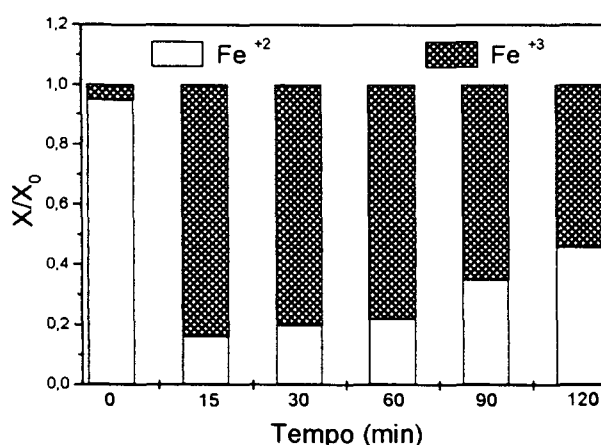


NOTA: Efluente: 300 mL, pH 2, Fe⁺²: 10 mg.L⁻¹, H₂O₂: 100 mg.L⁻¹, O₂: 100 mL.min⁻¹

O monitoramento espectrofotométrico com o-fenantrolina (Figura 58) demonstrou que nos tempos iniciais da reação a concentração de Fe⁺² foi superior a 95%, sendo observada a formação de Fe⁺³ já nos momentos iniciais da reação. Na Figura 57-A, observa-se que o peróxido de hidrogênio foi consumido rapidamente, cerca de 80% nos primeiros 15 min de reação, relação que se observa na formação

do Fe^{+3} e se mantém até o tempo de reação necessário para se consumir todo o peróxido de hidrogênio (60 min). Após este período, observou-se o aumento gradativo na concentração de Fe^{+2} em solução. Isto ocorre devido ao fato do sistema ser constantemente irradiado e, não havendo H_2O_2 , a relação $\text{Fe}^{+2} \leftrightarrow \text{Fe}^{+3}$ é mais favorável na direção de redução do Fe^{+3} .

FIGURA 58. MONITORAMENTO ESPECTROFOTOMÉTRICO COM O-FENANTROLINA PARA DETERMINAR A CONCENTRAÇÃO DE Fe^{+2} E Fe^{+3} NO SISTEMA FOTO-FENTON NO REATOR DE IRRADIAÇÃO INTERNA



NOTA: Efluente: 300 mL, pH 2, Fe^{+2} : 10 mg.L^{-1} , H_2O_2 : 100 mg.L^{-1} , O_2 : 100 mL.min^{-1}

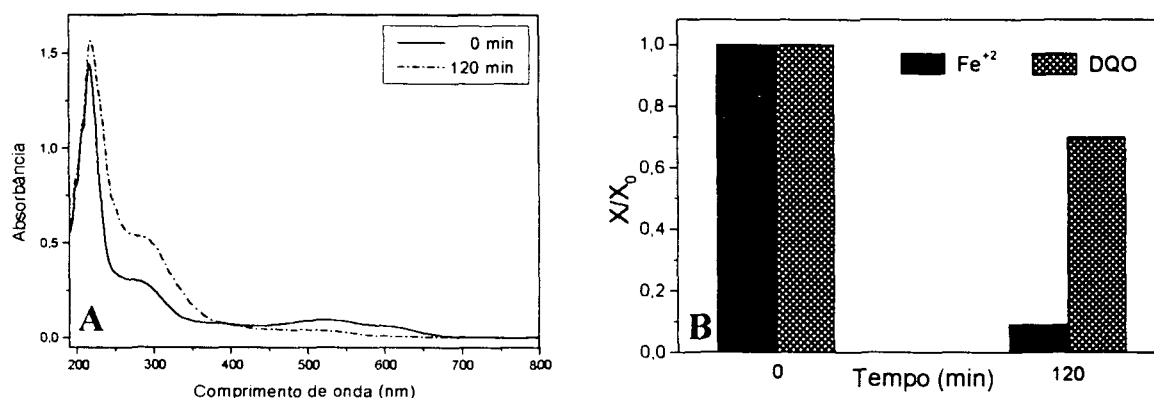
VII.1.1.3. SISTEMA FENTON

O sistema Fenton tem sido um dos processos mais estudados, nos últimos anos, na degradação de espécies químicas recalcitrantes, principalmente, devido a sua simplicidade operacional. No entanto, algumas espécies mostram-se resistentes à oxidação *via* este sistema, dentre elas destacando-se alcanos clorados como: tetracloroetano, tricloroetano e ácidos carboxílicos de cadeias curta (maleico, oxálico, acético, malônico). É importante ressaltar que estas espécies são produtos típicos da fragmentação das moléculas, justificando assim a mineralização aproximada de 50% dos compostos orgânicos no sistema Fenton.^{57,65} Em razão

destes antecedentes, apenas um estudo de caráter preliminar foi realizado com o efluente têxtil tratado.

No estudo realizado, o monitoramento espectrofotométrico (Figura 59-A), demonstrou que as espécies que absorvem na região do visível são facilmente degradadas em tempos inferiores a 20 minutos, mas na região do ultravioleta não se percebe degradação devido ao fato do sistema gerar Fe^{+3} e este absorver fortemente nesta região, sobrepondo a banda de absorção do efluente. Contudo, as análises demonstraram que houve redução de aproximadamente 30% na DQO, em tempos de reação da ordem de 120 min. Nos tempos finais da reação, todo o Fe^{+2} foi oxidado a Fe^{+3} , devido ao sistema ser oxigenado constantemente, e esta ser a forma mais estável do Fe (Figura 59-B).

FIGURA 59. MONITORAMENTO ESPECTROFOTOMÉTRICO DE DEGRADAÇÃO DO EFLUENTE TRATADO (A), DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO E CONCENTRAÇÃO DE Fe^{+2} (B) NO SISTEMA FENTON



NOTA: Efluente: 300 ml, pH 2, Fe^{+2} : 10 mg.L^{-1} , H_2O_2 : 100 mg.L^{-1} , O_2 : 100 mL.min^{-1}

VII.1.2. EFLUENTE TÊXTIL BRUTO

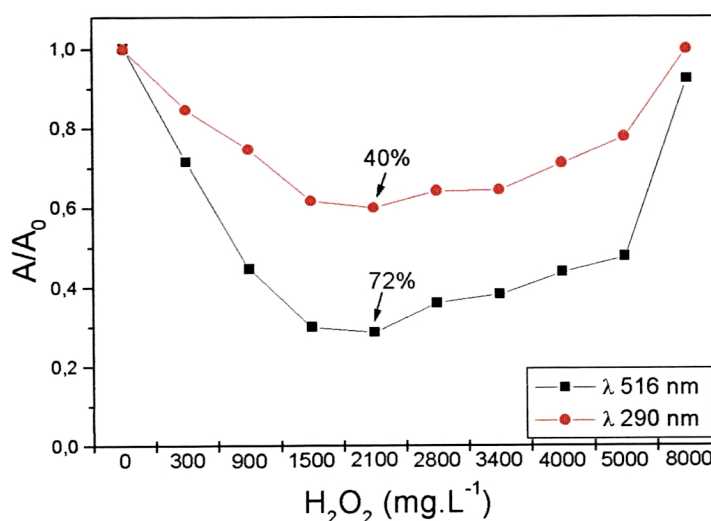
Devido ao fato dos efluentes terem características diferentes, principalmente em relação à DQO, estudos preliminares de otimização foram realizados separadamente.

VII.1.2.1. SISTEMA UV/H₂O₂

VII.1.2.1.1. REATOR ATIVADO POR MICROONDAS

Utilizando o reator da UMEX[®] e monitorando-se o sistema via espectrofotometria UV-VIS, no comprimento de onda de máxima absorção do efluente bruto, na região do visível (516 nm) e do ultravioleta (290 nm), concentrações entre 1500 e 2800 mg.L⁻¹ de peróxido de hidrogênio foram requeridas para degradar até 40% dos compostos que absorvem na região do ultravioleta e 72% dos compostos na região visível, em apenas 10 s de reação. Concentrações inferiores ou superiores às referidas reduziram a eficiência do processo (Figura 60).

FIGURA 60. DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE H₂O₂ NA DEGRADAÇÃO DO EFLUENTE BRUTO PARA O SISTEMA UV/H₂O₂ NO REATOR ATIVADO POR MICROONDAS

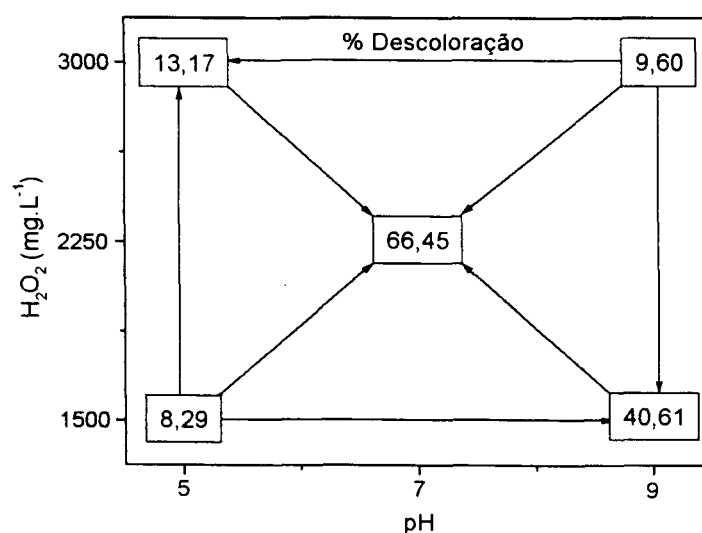


NOTA: Efluente: 15 mL, tempo de reação: 10 s

A partir destes estudos preliminares, realizou-se um planejamento fatorial 2² com ponto central para verificar a influência do pH e da concentração de peróxido de hidrogênio na degradação do efluente. A interpretação geométrica (Figura 61) demonstrou que no pH 5, a porcentagem de descoloração foi pouco significativa, em relação aos demais pontos estudados. Concentrações menores de H₂O₂ geraram

quantidades insuficientes de radicais hidroxila para degradar satisfatoriamente o efluente; contudo, quando concentrações superiores de H_2O_2 foram empregadas (3000 mg.L^{-1}) não houve ganhos significativos (8% contra 13%), respectivamente, visto que o erro experimental corresponde a $\pm 2\%$. O mesmo aconteceu quando se trabalhou com pH 9 e concentrações mais elevadas de peróxido: apenas 9% de degradação foram observados, favorecendo desta forma a recombinação radical-radical (equação 14). Ganhos significativos (31 pontos percentuais) foram obtidos quando se trabalhou com pH 9 e a concentração de H_2O_2 foi reduzida de 3000 mg.L^{-1} para 1500 mg.L^{-1} . Entretanto, houve uma tendência muito favorável na degradação do efluente (66,5%) quando se empregou pH 7 e a concentração intermediária de H_2O_2 (2250 mg.L^{-1}). Estes resultados são de grande importância, pois permite realizar o tratamento do efluente no seu pH natural e sob concentrações menores de H_2O_2 , garantindo assim o máximo de eficiência do processo com o menor consumo de reagentes.

FIGURA 61. INTERPRETAÇÃO GEOMÉTRICA DA % DESCOLORAÇÃO DO EFLUENTE BRUTO EM FUNÇÃO DO pH E DA CONCENTRAÇÃO DE H_2O_2 NO REATOR ATIVADO POR MICROONDAS

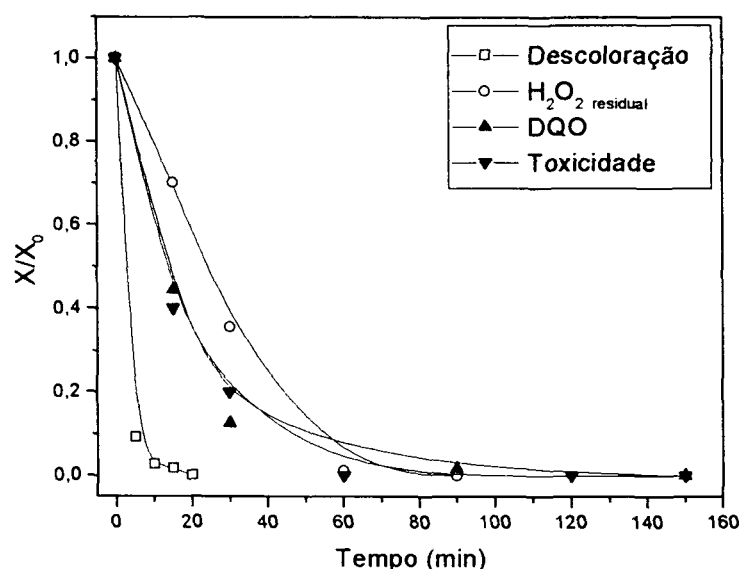


NOTA: Efluente: 15 mL, tempo de reação: 10 s

VII.1.2.1.2. REATOR DE BATELADA COM SISTEMA DE IRRADIAÇÃO INTERNA

Verificada a elevada eficiência do processo UV-H₂O₂ nos estudos preliminares com o efluente bruto, fez-se necessário realizar uma avaliação cinética de descoloração, consumo de peróxido de hidrogênio, redução da DQO e toxicidade aguda. As condições experimentais utilizadas no reator de radiação interna (300mL) foram: 2000 mg.L⁻¹ de H₂O₂, 100 mg.L⁻¹ de O₂ e pH 7,2. Nestas condições, descoloração completa foi observada em tempos de reação de 20 min, bem como, em tempos de reação da ordem de 60 min, todo o peróxido de hidrogênio foi consumido, a DQO apresentou redução superior a 98% e a toxicidade aguda tendeu a zero (Figura 62).

FIGURA 62. CINÉTICA DE DESCOLORAÇÃO, MONITORAMENTO NO TEOR DE PERÓXIDO RESIDUAL, CARBONO ORGÂNICO TOTAL E TOXICIDADE AGUDA DO EFLUENTE TÊXTIL BRUTO PARA O SISTEMA UV/H₂O₂ NO REATOR DE IRRADIAÇÃO INTERNA



NOTA: Efluente: 300 mL, pH 7,2, H₂O₂: 2000 mg.L⁻¹, O₂: 100 mL.min⁻¹

VII.1.2.2. SISTEMA FOTO-FENTON

VII.1.2.2.1. REATOR DE BATELADA COM SISTEMA DE IRRADIAÇÃO EXTERNA

Para efeitos comparativos, estudos foram realizados com o efluente bruto, utilizando o sistema foto-Fenton.

Os estudos preliminares de otimização foram realizados *via* planejamento fatorial 2^3 para estudar as variáveis: pH, concentração de Fe^{+2} e H_2O_2 , no reator de irradiação externa. Os resultados apresentados na Tabela 10 demonstram que a única variável que influenciou na descoloração do efluente bruto foi o pH da solução. O valor negativo indicou que houve um ganho de 78 pontos percentuais na degradação do efluente quando o pH foi aferido para pH 2, evitando assim, a precipitação do Fe^{+2} nas concentrações estudada. As concentrações de peróxido e Fe^{+2} não apresentaram efeitos significativos no tempo máximo de reação, 10 min, uma vez que os valores numéricos encontrados foram muito próximos do desvio padrão.

Determinada a importância do pH no sistema foto-Fenton para degradar o efluente, novo planejamento fatorial 2^2 com ponto central foi realizado, visando otimizar a melhor relação entre $\text{Fe}^{+2}:\text{H}_2\text{O}_2$ (m/m). A interpretação geométrica dos resultados demonstrou que, em todos os pontos estudados, degradações superiores a 80% foram obtidas em apenas 10 min de reação, apresentando uma tendência favorável para o ponto central, 200 mg.L^{-1} de H_2O_2 , 15 mg.L^{-1} em Fe^{+2} , que corresponde ao limite máximo de Fe^{+2} em solução para descarte (Figura 63).⁶¹

TABELA 10. PLANEJAMENTO FATORIAL 2^3 PARA OTIMIZAÇÃO DO SISTEMA FOTO-FENTON NA DEGRADAÇÃO DO EFLUENTE TÊXTIL BRUTO NO REATOR DE IRRADIAÇÃO EXTERNA

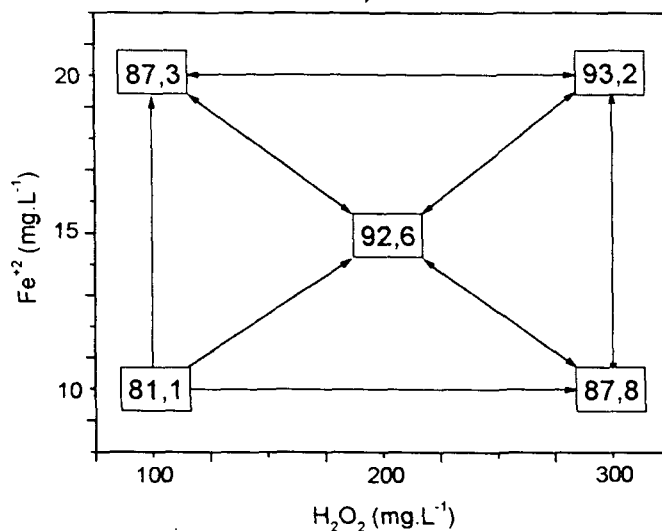
Variáveis	Nível (-)	Ponto Central (●)	Nível (+)	
pH	2	7	10	
Fe ⁺²	10 mg.L ⁻¹	15 mg.L ⁻¹	20 mg.L ⁻¹	
H ₂ O ₂	100 mg.L ⁻¹	200 mg.L ⁻¹	300 mg.L ⁻¹	
Experimento	Variáveis			% Descoloração
	pH	Fe ⁺²	H ₂ O ₂	
1	-	-	-	81
2	+	-	-	10
3	-	+	-	87,3
4	+	+	-	11,45
5	-	-	+	87,8
6	+	-	+	14,53
7	-	+	+	93,24
8	+	+	+	0
9	●	●	●	18,2

NOTA: 90 mL, tempo de reação: 10 min

Efeitos Principais: pH: -78,34+/-3; Fe^{+2} : -0,33+/-3; H_2O_2 : 1,45+/-3

Efeitos combinados: pH x H_2O_2 : -4,9+/-3; pH x Fe^{+2} : -6,2+/-3

FIGURA 63. INTERPRETAÇÃO GEOMÉTRICA DA % DESCOLORAÇÃO DO EFLUENTE BRUTO EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE Fe^{+2} E H_2O_2 NO SISTEMA FOTO-FENTON ASSISTIDO POR IRRADIAÇÃO EXTERNA

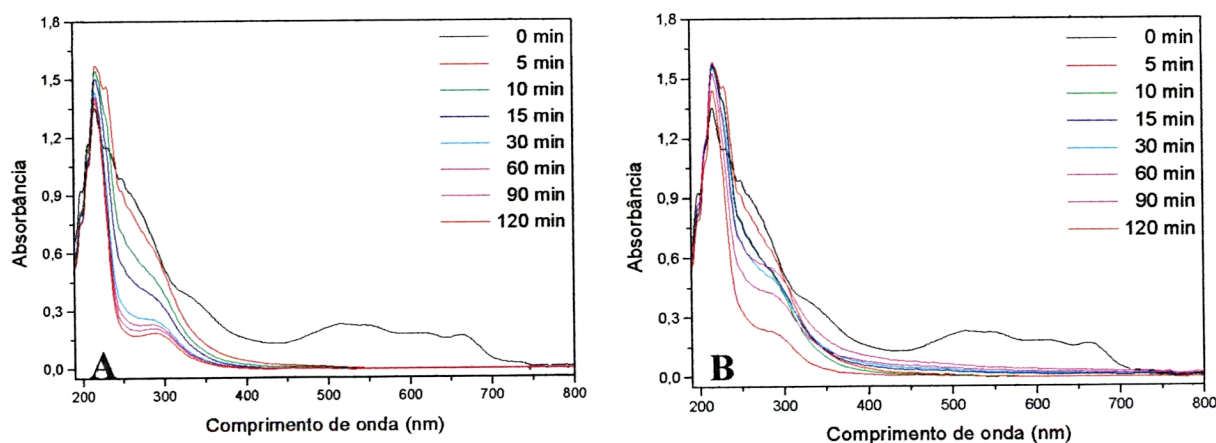


NOTA: Efluente: 90 mL, pH 2, tempo de reação: 10 min

VII.1.2.2.2. REATOR DE BATELADA COM SISTEMA DE IRRADIAÇÃO INTERNA

Após os estudos preliminares de otimização no reator de irradiação externa, fez-se necessário um estudo cinético empregando o sistema foto-Fenton com radiação ultravioleta e visível próximo, no reator irradiado internamente. As condições experimentais utilizadas foram: 200 mg.L⁻¹ de H₂O₂, 15 mg.L⁻¹ em Fe⁺² e 100 mL.min⁻¹ O₂. O monitoramento espectrofotométrico UV-VIS demonstrou uma cinética mais favorável de degradação das espécies que absorvem da região do ultravioleta, quando se emprega radiação UV (Figura 64-A), em relação ao mesmo sistema assistido por radiação visível (Figura 64-B). Após 90 min de reação, a banda que absorve na região de 250 a 300nm tende a se estabilizar e como observado nos espectros anteriores onde se empregou o processo foto-Fenton, esta estabilização ocorreu devido a presença de Fe⁺³ que se forma durante o tratamento.

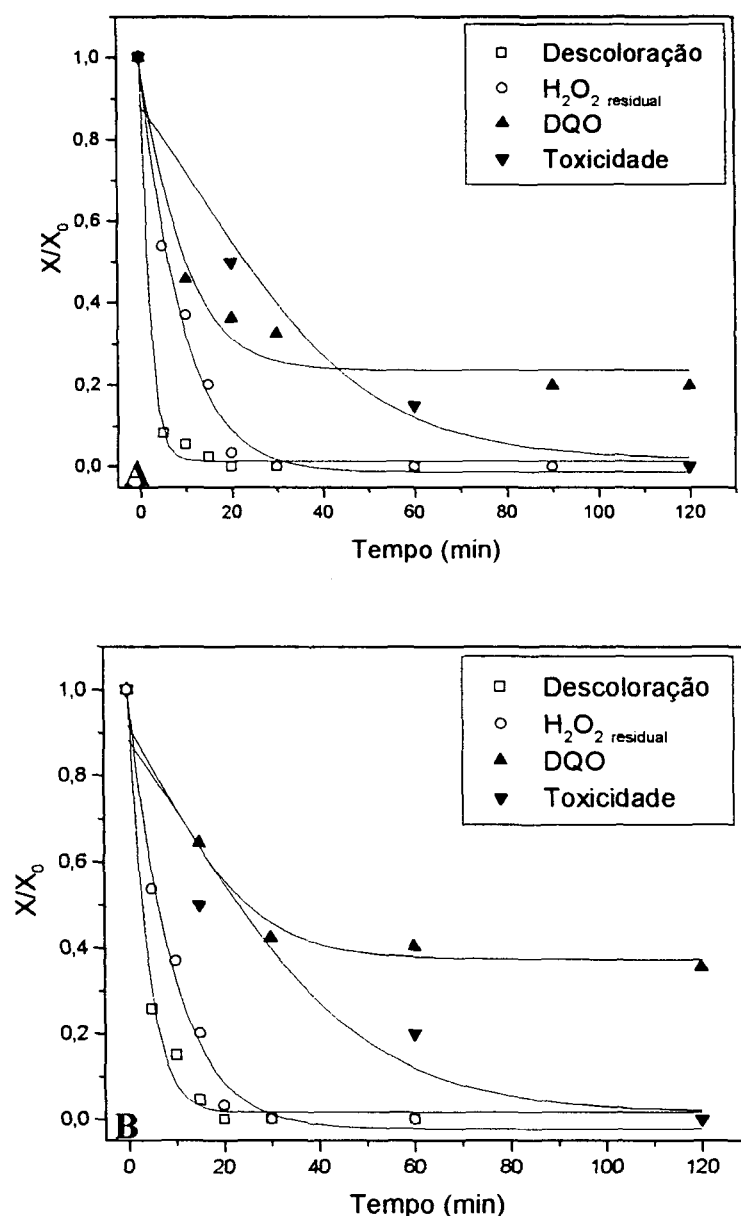
FIGURA 64. MONITORAMENTO ESPECTROFOTOMÉTRICO DO PROCESSO DE DEGRADAÇÃO DO EFLUENTE BRUTO NO SISTEMA FOTO-FENTON ASSISTIDO POR RADIAÇÃO UV (A) E VIS (B) NO REATOR DE IRRADIAÇÃO INTERNA



NOTA: Efluente: 300 MI, pH 2, Fe⁺²: 15 mg.L⁻¹, H₂O₂: 200 mg.L⁻¹, O₂: 100 mL.min⁻¹

O monitoramento no consumo de peróxido de hidrogênio demonstrou que o mesmo foi totalmente consumido em tempos de reação da ordem de 30 min, a toxicidade aguda tendeu a zero, descolorações completas foram obtidas em tempos inferiores a 20 min e a DQO foi reduzida em 60%, no sistema assistido por radiação visível, contra 80% no sistema assistido por radiação ultravioleta (Figuras 65-A e B).

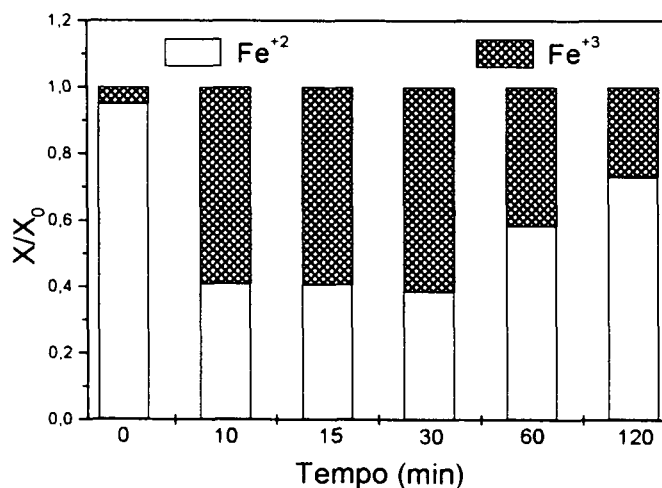
FIGURA 65. CINÉTICA DE DESCOLORAÇÃO, MONITORAMENTO NO TEOR DE PERÓXIDO RESIDUAL, DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO E TOXICIDADE AGUDA DO EFLUENTE TÊXTIL BRUTO NO SISTEMA FOTO-FENTON ASSISTIDO POR IRRADIAÇÃO INTERNA UV (A) E VIS (B)



NOTA: Efluente: 300 mL, pH 2, Fe^{+2} : 15 mg.L⁻¹, H_2O_2 : 200 mg.L⁻¹, O_2 : 100 mL.min⁻¹.

A determinação de Fe^{+2} e Fe^{+3} (Figura 66), durante o tratamento fotoquímico demonstrou que nos primeiros 10 min de reação, aproximadamente 60% do Fe^{+2} em solução é oxidado a Fe^{+3} , mantendo-se a proporção Fe^{+2} e Fe^{+3} até tempos de reação da ordem de 30 min, momento em que todo peróxido foi consumido (ver Figura 65-A e B). Após este intervalo de tempo, devido ao sistema ser constantemente irradiado, a reação de redução do Fe^{+3} (equação 16) foi mais favorecida, aumentando consequentemente a concentração de Fe^{+2} nos tempos finais da reação (120 min).

FIGURA 66. MONITORAMENTO ESPECTROFOTOMÉTRICO COM O-FENANTROLINA PARA DETERMINAR A CONCENTRAÇÃO DE Fe^{+2} E Fe^{+3} NO SISTEMA FOTO-FENTON



NOTA: Efluente: 300 mL, pH 2, Fe^{+2} : 15 mg.L^{-1} , H_2O_2 : 200 mg.L^{-1} , O_2 : 100 mL.min^{-1}

Analisando os resultados obtidos, pode-se verificar que os sistemas testados demonstraram elevada eficiência na degradação e mineralização dos efluentes em estudo. A Tabela 11 apresenta o tempo de reação, necessário para completa descoloração dos efluentes têxteis sem tratamento e para os efluentes têxteis que passaram por um tratamento biológico e físico-químico, bem como as condições

experimentais utilizadas em cada processo após os estudos de otimização e a porcentagem de redução da DQO com seus respectivos tempo de reação.

O sistema foto-Fenton apresentou descolorações completas dos efluentes bruto e tratado em tempos de reação inferiores a 20 min, o que também é observado no sistema Fenton. O monitoramento de redução da demanda química de oxigênio demonstrou que, nos sistemas assistido por radiação UV, a redução da DQO correspondeu a 80%, contra 60% do sistema assistido por radiação VIS, em tempos de reação da ordem de 60 min para o efluente tratado e 120 min para o efluente bruto.

O sistema UV/H₂O₂ apresentou descoloração completa em tempos de reação da ordem de 10 min para o efluente tratado e 20 min para o efluente bruto, e redução da DQO foi superior a 95%, em ambos os efluentes em estudo.

TABELA 11. DEMONSTRATIVO DOS ESTUDOS CINÉTICOS DE DESCOLORAÇÃO E MINERALIZAÇÃO DOS PROCESSOS FOTOQUÍMICOS HOMOGÊNEOS (UV/H₂O₂, FENTON E FOTO-FENTON) EMPREGADOS NA DEGRADAÇÃO DOS EFLUENTES TÊXTEIS TRATADO E BRUTO

Sistemas	*Condições experimentais	¹ Descoloração	² Redução da DQO
EFLUENTE TRATADO			
300 mL; pH: 7,4; DQO: 530 mg O₂.L⁻¹; Cl⁻ : 530 mg.L⁻¹			
UV-H₂O₂	H ₂ O ₂ : 600 mg.L ⁻¹ ; pH: 7,4; O ₂ :100 mL.min ⁻¹	10 min	> 95% 120 min
Fenton	Fe ⁺² : 10 mg.L ⁻¹ ; pH: 2; H ₂ O ₂ : 100 mg.L ⁻¹ ; O ₂ :100 mL.min ⁻¹	< 20 min	~ 30 % 120 min
Foto-Fenton	Fe ⁺² : 10 mg.L ⁻¹ ; pH: 2; H ₂ O ₂ : 100 mg.L ⁻¹ ; O ₂ :100 mL.min ⁻¹	< 20 min	UV: 80% 120 min VIS: 60% 120 min
EFLUENTE BRUTO			
300 mL; pH: 7,2; DQO: 1.160 mg O₂.L⁻¹; Cl⁻ : 640 mg.L⁻¹			
UV-H₂O₂	H ₂ O ₂ : 2000 mg.L ⁻¹ ; pH: 7,2; O ₂ :100 mL.min ⁻¹	20 min	> 95% 60 min
Foto-Fenton	Fe ⁺² : 15 mg.L ⁻¹ ; pH: 2; H ₂ O ₂ : 200 mg.L ⁻¹ ; O ₂ :100 mL.min ⁻¹	< 20 min	UV: > 80% 60 min VIS: > 60% 60 min

(*) Todos os experimentos foram realizados no reator de batelada com sistema de irradiação interna
 (1) Tempo de máxima descoloração (2) Demanda Química de oxigênio

VIII. CONCLUSÃO

Neste trabalho, três tipos de processos oxidativos avançados foram avaliados em relação às suas capacidades em degradar de corantes reativos.

A fotocatalise heterogênea, conduzida na presença de TiO_2 , permitiu uma eficiente descoloração dos corantes em estudo em tempos de reação da ordem de 30 min. No entanto, para uma efetiva mineralização, tempos maiores de reação são requeridos (120 min).

O sistema $\text{UV/H}_2\text{O}_2$ apresenta uma elevada eficiência de degradação, especialmente quando conduzida em reatores fotoquímicos de alto rendimento fotônico. Neste último caso (reator ativado por microondas), descolorações completas e mineralizações superiores a 95% podem ser conseguidas, em tempos de reação da ordem de alguns minutos. É pertinente salientar que, nos tempos necessários para a obtenção de elevados graus de mineralização, o peróxido de hidrogênio é consumido quase que na sua totalidade, garantindo assim, a não-inclusão de agentes tóxicos adicionais.

O sistema Fenton representa uma alternativa simples para a degradação, e conseqüente descoloração, dos corantes em estudo. A sua capacidade de mineralização, no entanto, é bastante reduzida. Na presença de radiação (ultravioleta ou visível), a capacidade de mineralização é significativamente melhorada, o que permite reduções da ordem de 95% no teor de carbono orgânico total, em tempos aproximados de 30 min de reação. Principalmente em função da sua natureza homogênea e elevada eficiência, mesmo quando assistido por radiação visível, o sistema foto-Fenton representa uma alternativa bastante promissora para a implementação de sistemas de tratamento em grande escala.

Quando os sistemas homogêneos (UV/H₂O₂, Fenton e foto-Fenton) foram empregados na degradação de efluentes têxteis, sem tratamentos prévios e em efluentes têxteis que passaram por tratamentos convencionais (biológico e físico-químicos), apresentaram elevada eficiência e degradações satisfatórias foram obtidas em tempos de reação 120 min. É importante salientar que, mesmo após o tratamento convencional, o efluente apresenta forte coloração e grande parte da matéria orgânica ainda se faz presente. O sistema UV/H₂O₂ apresentou mineralizações superiores a 95%, podendo ser utilizado em uma faixa de pH entre 2 e 10 sem perda significativa de eficiência.

O sistema Fenton mostrou-se muito eficiente na descoloração, embora, não tenha apresentado mineralização satisfatória (~40%) em relação aos demais processos estudados. Quando associado a uma fonte de radiação ultravioleta ou visível próxima (foto-Fenton), mineralizações superiores a 80% são obtidas em tempos de reação curtos (horas). A grande vantagem em se trabalhar com este tipo de processo está na possibilidade de utilizar radiação visível no sistema, ou mesmo podendo associar o sistema à radiação solar, reduzindo os custos dos reatores e ampliando assim, as facilidades em montar e implementar o processo para uma escala industrial. Outro aspecto importante em relação ao sistema foto-Fenton é a redução nas concentrações de reagentes utilizadas, principalmente H₂O₂. Um dos grandes inconvenientes apresentado por este processo é ter que trabalhar em pH relativamente baixo, igual ou inferior a 3, evitando assim a redução na eficiência do processo em função da precipitação de Fe₂O₃.nH₂O. No entanto, novos estudos deverão ser realizados para investigar o efeito do Fe₂O₃ em solução, que pode atuar como um semicondutor, uma vez que associado a radiação UV, os sistemas heterogêneos e homogêneos atuariam em conjunto (UV ou VIS/Fe⁺²/H₂O₂/Fe₂O₃).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. SILVA FILHO, M.N. Produtos químicos utilizados na indústria têxtil e a questão ecológica. **Quím. Têxtil**, v.2, p.11-16, 1994.
2. ZIOLI, R. L.; JARDIM, W. F. Ensaio de toxicidade na avaliação da qualidade de águas: o estado da arte no Brasil. **Engenharia Sanitária e Ambiental.**, v.3, n.2, p.11-14, 1998.
3. KUNZ, A. Remediação de efluente têxtil: combinação entre processo químico (ozônio) e biológico (*P. Chrysosporium*). Campinas, 1999. p.1, Tese (Doutorado em Química) – Universidade Estadual de Campinas.
4. <http://www.cprm.gov.br>
5. CONCHON, J. A. Tratamento de efluentes na indústria têxtil. **Base Têxtil**, n.123, p.1-5, 1999.
6. KANG, S.; LIAO, C.; HUNG, H. Peroxidation treatment of dye manufacturing wastewater in the presence of ultraviolet light and ferrous ions. **J. Hazardous Mater.**, v. 65, p. 317-333, 1999.
7. CONCHON, J. A. Indústria têxtil e o meio ambiente. **Calquim.**, p. 13-16, 1995.
8. GONÇALVES, M.S.T.; OLIVEIRA-CAMPOS, A.M.F.; PINTO, E.M.M.S.; PLASÊNCIA, P.M.S.; QUEIROZ, M.J.R.P. Photochemical treatment of solutions of azo dyes containing TiO₂. **Chemosphere**, v.39, n.5, p.781-786, 1999.
9. CORREIA, V. M.; STEPHENSON, T.; JUDD, S. Characterization of textile wastewater a review. **J. Environ. Technol.**, v.15, p.917-929, 1994.
10. http://www.silvaporto.com.br/bot_eco.html

11. MARTINS, G.B.H. **Práticas limpas aplicadas às indústrias têxteis de Santa Catarina**. Disponível em: <www.eps.ufsc.br/disserta97/geruza/cap3.htm>
12. ROBINSON, T.; MCMULAN, G.; MARCHANT, R.; NIGAN, P. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. **Bioresource Technol.**, v.77, p.247-255, 2001.
13. COELHO, C.C.S.R **A questão ambiental dentro das indústrias de Santa Catarina: uma abordagem para o segmento industrial têxtil**. Disponível em: <<http://www.eps.ufsc.br/disserta96/coelho/cap8.htm>>
14. GUARATINI, C.C.I.; ZANONI, M.V.B. Corantes têxteis. **Quím. Nova**, v.1, n.23, p.71-78, 2000.
15. <http://www.iqsc.sc.usp.br/~edsonro/HQAgo99/3167475a.htm>
16. <http://www.blla.org.uk/html/legislation/german-azo.shtml>
17. Encyclopedia of chemical technology. Ed. **John Wiley & Sons.**, v.8 (third Ed.), p.160-171, 1990.
18. <http://www.quimica.matrix.com.br/gmcweb/artigos/dye/corantes.html>
19. LUCA NETO, H. Dyecare: diretrizes para o emprego ecologicamente compatível de corantes. **Calquim.**, p. 58-65, 1995.
20. CHANG, J-S.; KUO, T-S. Kinetics of bacterial decolorization of azo dye with *Escherichia coli* NO₃. **Bioresource Technol.**, v.75, p.107-11, 2000.
21. VANDEVIVERE, P. C.; BIANCHI, R.; VERSTRAETE, W. Treatment and reuse of wastewater from the textile wet-processing industry: review of emerging technologies. **J. Chem. Technol. Biotechnol.**, v.72, p.289-302, 1998.

22. CHAO, W. L.; LEE, S.L. Decoloration of azo dyes by three white-rot fungi: influence of carbon source. **World J. Microb. Biot.**, v.10, p.556-559, 1994.
23. KNAPP, J.S.; NEWBY, P.S.; REECE, L.P. Decolorization of dyes by wood-rotting basidiomycete fungi. **Enzyme Microb. Tech.** v.17, p.664-668, 1995.
24. KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Quim. Nova.**, v.25, n.1, p.78-82, 2002.
25. BROWN, M. A.; DE VITO, S.C. Predicting azo dye toxicity. **Crit. Rev. Env. Sci. Tec.**, v.23, p.249-324, 1993.
26. ZIOLI, R.L. Avaliação da toxicidade por ensaios com microorganismos aquáticos. **Tecnia Rev. Ed. Tec. Da ETFG.**; v.2, n.2, p.148-151, 1997.
27. <http://www.cetesb.sp.gov.br>
28. RIBEIRO, M.L.; DE LUCA, S.J. Tratamento de águas por filtração por membranas. Estado da Arte. **Proceedings of XXVI Congresso Interamericano de Ingenieria Sanitaria y Ambiental.**, Lima-Peru, 1998.
29. GULYAS, H. Processes for the removal of recalcitrant organics from industrial wastewaters. **Water Sci. Technol.**, v.36, n.2-3, p. 9-16, 1997.
30. PETRUS, J.C.C. Preparação, modificação e caracterização de membranas assimétricas para clarificação de suco de frutas. Campinas. p.139, Tese (Doutorado) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.
31. HANCOCK, F.E. Catalytic strategies for industrial water re-use. **Catal. Today.**, v.53, p.3-9, 1999.
32. BITTON, G. Wastewater microbiology. **Ecol. Appl. Microbiol.**, v.8, p.147-166, 1994.

33. BHATTACHARJEE, S.; SHAH, Y.T. Mechanisms for advanced photooxidation of aqueous organic waste compounds. **Rev. Chem. Eng.**; v.14, n.1, p. 1-43, 1998.
34. PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S.G.; PELEGRINI, R.; FREIRE JR, M.; REYES, J.; MANSILLA, H.; DURÀN, N. Evaluation of ZnO, TiO₂ and supported ZnO on the photoassisted remediation of black liquor, cellulose and textile mill effluents. **Chemosphere.**, v.36, n.9, p. 2119-2133, 1998.
35. LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M. Photochemical processes for water treatment. **Chem. Rev.**, v.93, p.671-698, 1993.
36. GOUVÊA, C.A.K.; WYPYCH, F.; MORAES, S.G.; DURÀN, N.; NAGATA, N.; PERALTA-ZAMORA, P. Semiconductor-assisted photocatalytic degradation of reactive dyes in aqueous solution. **Chemosphere.**, v.40, p.433-440, 2000.
37. GOUVÊA, C. A. K. Remediação de efluentes derivados da indústria têxtil e papelaria utilizando fotocatalise heterogênea. Desenvolvimento, caracterização e otimização de fotocatalisadores. Curitiba, 2000. p. 16-117, Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Paraná.
38. JARDIM, W.F.; NOGUEIRA, R.F.P. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Quím. Nova.**, v.1, n.21, p.69-72, 1998.
39. UTSET, B.; GARCIA, J.; CASADO, J.; DOMÈNECH, X.; PERAL, J. Replacement of H₂O₂ by O₂ in Fenton and photo-Fenton reactions. **Chemosphere**, v.41, p.1187-1192, 2000.
40. ARSLAN, I. A.B. Oxidative treatment of simulated dyehouse effluent by UV near-UV light assisted Fenton's reagent. **Chemosphere**, v.39, n.15, p.2767-2783, 1999.
41. HUSTON, P.L.; PIGNATELLO, J.J. Degradation of selected pesticide active ingredients and commercial formulations in water by the photo-assisted fenton reaction. **Water Res.**, v.33, n.5, p.1238-1246, 1999.

42. ALATON, I.A.; BALCIOGLU, I.A. Photochemical and heterogeneous photocatalytic of waste vinylsulphone dyes: a case study with hydrolysed reactive black 5. **J. Photoch. Photobio. A.**, v.141, p.247-254, 2001.
43. SANTOS, A.A. Avaliação da atividade bactericida de antimicrobianos de uso doméstico e de extratos de plantas de uso medicinal. São Luís, 2000. 14-23, Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Maranhão.
44. APHA. Standard Methods for Examination of Water and Wastewater, 19th edition. Ed. Amer. Publ. Helth. Ass., n.5220, p.5-12, 1995.
45. GALLARD, H.; DE LAAT, J.; LEGUBE, B. Spectrophotometric study of the formation of iron(III)-hydroperoxy complexes in homogeneous aqueous solutions, **Water Res.**, v.33, n.13, p.2929-2936, 1999.
46. LITTER, M. I. Heterogeneous photocatalysis transition metal ions in photocatalytic systems. **Appl. Catal. B: Environ.**, v.23, p.89-114, 1999.
47. TENNAKONE, K.; TILAKARATNE, C.T.K.; KOTTEGODA, I.R.M. Photomineralization of carbofuran by TiO₂-supported catalyst. **Water Res.**, v.31, n.8, p.1909-1912, 1997.
48. GALINDO, C.; KALT, A. UV/H₂O₂ oxidation of azodyes in aqueous media: evidence of a structure-degradability relationship. **Dyes Pigments.**, v.42, p.199-207, 1999.
49. TANG, W.Z.; ZHANG, Z.; AN, H.; QUINTANA, M.O. TORRES, D.F. TiO₂/UV photodegradation of azo dyes in aqueous solutions. **Environ. Technol.**, v.18, p.1-12, 1997.
50. INCE, N.H. "Critical" effect of hydrogen peroxide in photochemical dye degradation. **Water Res.**, v.33, n.4, p.1080-1084, 1999.

51. CREWS, P.; RODRÍGUEZ, J.; JASPAR, M. Organic structure analysis. p.351-353, 1998.
52. TANAKA, K.; PADERMPOLE, K.; HISANAGA, T. Photocatalytic degradation of commercial azo dyes. **Water Res.**, v.34, n.1, p.327-333, 2000.
53. JARDIM, W.F.; GIMENEZ, S. M. N.; CANELA, M. C.; MORAES, S.G. Acute toxicity of Hg^0 and Hg^{+2} to *Escherichia Coli*. **Chem. Spec. Biovail.** v.5, p.97-100, 1993.
54. JARDIM, W. F.; GUIMARÃES, J.R.; FARIA, L.C. Short term toxicity testing using *Escherichia Coli*: monitoring CO_2 production by flow injection analysis. **Water Res.** v.3, n.24, p.351-354, 1990.
55. BARRETO-RODRIGUES, M. Degradação de espécies químicas de relevância ambiental utilizando-se processos oxidativos avançados. Curitiba, 2001. p.120-123, Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Paraná.
56. GALINDO, C.; KALT, A. UV/ H_2O_2 oxidation of monoazo dye in aqueous media: a kinetic study. **Dyes Pigments.**, v.40, p.27-35, 1998.
57. ARSLAN, I.; BALCIOGLU, I.A.; BAHNEMANN, D.W. Advanced chemical oxidation of reactive dyes in simulated duehouse effluents by ferrioxalate-Fenton/UV-A and TiO_2 /UV-A process. **Dyes Pigments.**, v.47, p.207-218, 2000.
58. CHAMARRO, E.; MARCO, A.; ESPLUGAS, S. Use of Fenton reagent to improve organic chemical biodegradability. **Water Res.**, v.35, n.4, p.1047-1051, 2001.
59. <http://www.h2o2.com/applications/industrialwastewater/fentonsreagent.html>
60. PÉREZ, M.; TORRADES, F.; GARCIA-HORTAL, J.A.; DOMÈNECH, X.; PERAL, J. Removal of organic contaminants in paper pulp treatment effluents under Fenton and photo-Fenton conditions. **Appl. Catal. B: Environ.**, v.944, p.1-12, 2001.

61. WU, K.; XIE, Y.; ZHAO, J.; HIDAKA, H. Photo-Fenton degradation of a dye under visible light irradiation. **J. Mol. Catal. A: Chem.**, v.144, p.77-84, 1999.
62. <http://www.tratamentodeagua.com.br/esgoto/parametrosdelancamento.htm>
63. <http://www.abtt.org.br/xviicntt/02.htm>
64. BRAILE, P.M.; CAVALCANTI, J.E.W.A. Manual de tratamento de águas residuárias industriais. **CETESB.**, p.764, 1993.
65. <http://www.silvaporto.com.br/eco10.html>
66. CHUN, H.; YIZHONG, W. Decolorization and biodegradability of photocatalytic treated azo dyes and wool textile wastewater. **Chemosphere.**, v.39, n.12, p.2107-2115, 1999.